

DER PHYSIK UND CHEMIE.

BAND LXXVIII.

I. *Ueber die Regenverhältnisse der Alpen;*
von Hermann Schlagintweit.

Die atmosphärischen Niederschläge, ihre Masse sowohl als ihre jährliche Vertheilung, sind ein Phänomen, welches mehr vielleicht als irgend ein anderes der Meteorologie von localen Verhältnissen verändert wird. Daher kann der Einfluss auch der Alpen, dieser so mächtigen Gebirgsmasse, kein unbedeutender seyn.

Der Zweck dieser Abhandlung möge es seyn, jene Modificationen der Regenverhältnisse näher zu betrachten, die von den Alpen zunächst abhängen. Wir werden daher zuerst die Menge und die Vertheilung des Regens im Allgemeinen, dann den Einfluss der verticalen Erhebung auf die zu erhaltenden Regenmenge zu betrachten haben.

Aufser den schon bekannten ombrometrischen Stationen benutzte ich dazu einige Beobachtungen, welche wir selbst, zwar nur kürzere Zeit, aber correspondirend in verschiedenen Höhen anstellten. Zugleich war es mir sehr erwünscht mit den ersten eine neue 8jährige Beobachtungsstation am k. k. Salzberge zu Hall (4548 Par. Fuß) vergleichen zu können. Ich werde sie am Schlusse dieser Untersuchungen mittheilen.

Wenn wir uns die Wirkung der Alpen vergegenwärtigen, so wird uns Folgendes zunächst auffallen. Feuchte, warme Winde, wenn sie mit den Alpen in Berührung kommen, werden ihren Wassergehalt rascher und reichlicher fallen lassen; denn in der Nähe der Alpen und innerhalb derselben nimmt die Regenmenge bedeutend zu, und gerade die grosse Massenhaftigkeit des Gebirges scheint ei-

nen nicht geringen Einfluss darauf zu haben. Schon Dampier¹⁾ hat auf die Wichtigkeit eines solchen Zustandes aufmerksam gemacht, indem er zeigte, dass es in gebirgigen Baien mehr regnet als an einzelnen Vorgebirgen, da in den ersteren die Dämpe sich niederschlagen, ehe sie über die rückwärts liegenden Bergketten gehen können. Aehnliche Einflüsse bleiben dabei nicht selten so local, dass die eine Seite eines Gebirges ganz andere Regenverhältnisse zeigt als die entgegengesetzte. So beträgt, bereits nach Hutton's²⁾ Angaben, die Regenmenge auf der westlichen Seite Englands, welcher die überseeischen Winde zuerst begegnen, weit mehr als im mittleren und östlichen England (Verhältnis 35:25 p. Zoll). Auch zwischen der Süd- und Nordseite der Alpen lässt sich ein ähnliches Verhältnis nachweisen, indem bei dieser die gröfsere Regenmenge auf die Südseite fällt.

Da die Alpen auf der Süd-Seite vom Meere durch die oberitalienische Ebene getrennt sind, so ergiebt sich aus dem Vergleiche ihrer ombrometrischen Stationen mit jenen Italiens ein Resultat, welches vielleicht eine kurze Erwähnung verdient. Es zeigt sich nämlich hier, dass es mit der Entfernung vom Meere mehr regnet, weil gerade in dieser Richtung die Mächtigkeit der Alpen so rasch zunimmt. Sie überbieten den Einfluss der Meeresnähe und machen so für diesen speciellen Fall den sonst so allgemein gültigen Satz unrichtig, dass die Regenmenge mit der Entfernung vom Meere abnimmt. Es würde mich zu weit führen, wollte ich alle Beobachtungsstationen der Alpen hier einzeln durchgehen. Es genügt zu dieser allgemeinen Be trachtung, die Mittelwerthe für die einzelnen Gruppen anzuführen³⁾. Die Regenhöhe ist in par. Zollen und Linien ausgedrückt⁴⁾.

1) *Traité des vents p. 73. 77.*

2) *Edinburgh Transactions I.*

3) Entlehnt aus Berghaus physicalischem Atlas. Meteorol. 10 und 12.

4) Auch Thau, Reif und die Befeuchtung durch vorüberstreichende Nebel bilden einen Theil der wässrigen Niederschläge; allein da ihre Masse zu gering ist, die folgenden Werthe zu ändern, so darf ich sie hier wohl übergehen.

Tabelle I.

Ort der Beobachtung	Jahr.	Procentische Vertheilung.			
		Winter.	Frühl.	Sommer.	Herbst.
Südabhang der Alpen	54° 3"	20	22	26	32
Nordseite der Alpen	33° 11"	19	20	35	26
Westabhang der Alpen Mittel	44° 3" 40° 0"	20 18	24 21	16 37	40 24
Südliches Deutschland	25° 0"	18	21	37	24
Nord- u. Mitteldeutschl.	19° 11"	20	23	37	20
Britische Inseln, Ebene	23° 0"	23	20	27	30
Brit. Inseln, Bergland	38° 10"	26	19	25	30

Diese Zusammenstellung zeigt, dass die Alpen zu den Regionen der reichsten Niederschläge in Europa gehören, die nirgend in ihrer Umgebung, nur in anderen gebirgigen Theilen Europa's Parallelen finden.

Der extremste Punkt, der noch in das Gebiet der Alpen fällt, ist Tolmezzo¹⁾), wo nach 2jährigen Beobachtungen der Niederschlag 70° 0,5" Linien beträgt, eine Grösse, die in Europa nur von Coimbra in Portugal²⁾ 111° 6,5", und Bergen in Norwegen 83,20" übertroffen werden, Punkte welche ja ebenfalls dem Einflusse von mächtigen Gebirgen ausgesetzt sind. Auch der berühmte fürchterliche Platzregen zu Genf am 20. Mai 1827 fand am Gebiete der Alpen statt. Es fielen dabei in 3 Stunden 6" Wasser³⁾.

Betrachten wir nun nach diesen absoluten Maximis die angeführten Zahlenwerthe in ihren gegenseitigen Beziehungen. Die Vertheilung in den drei unterschiedenen Gruppen der Alpen verdient vor allem unsere Aufmerksamkeit. In den westlichen Theilen ist noch ein Vorherrschen der Herbststrecken bemerkbar, indem diese Partie der Alpen noch zu der allgemeinen Gruppe jener Herbststrecken gehört, welche sich besonders im westlichen Frankreich und in England vertreten finden. Auch die Südabfälle der Alpen haben wenig Sommerregen, hier erscheinen sie besonders durch

1) 1783—84. Mannheimer Ephemeriden. Kämtz, I. 477.

2) Zweijährige Beobacht. 1816—17 in Balbi Essai sur Portugal, nach Kämtz Correction. Kämtz Lehrb. I. 465.

3) Bibliothèq. universelle, XXXV, 53.

den aufsteigenden Luftstrom der Sahara beeinträchtigt. — Gemeinschaftlich allen drei Gruppen ist die grosse jährliche Menge. Da allen Niederschlägen eine Abkühlung feuchter Winde oder eine Mischung wenigstens kalter und warmer Luftmassen¹⁾ zu Grunde liegt, so lässt sich, entsprechend den gröfseren Niederschlägen, auch eine stärkere Abkühlung von den Alpen ausgehend erwarten.

Es läge daher nicht fern, diese als ein grosses Kältereervoir zu betrachten, in welchem die Dämpfe der darüber streichenden Winde gefällt würden. Es müfste dann für einen Punkt von gegebener Höhe innerhalb der Alpen kälter seyn, als über ebenen Landstrichen in freier Luft.

Der Schnee und die Gletscher, welche die hohen Gipfel der Alpen bekleiden, könnten wohl vor allem eine ähnliche Ansicht hervorrufen. Wir werden durch diese winterlichen Phänomene für die Alpen stets an die niedrige Temperatur bedeutender Höhen erinnert, während wir in einer wärmeren Ebene leicht die Kälte vergessen, die in verticaler Richtung hier noch früher eintritt, als im Gebirge. Wir können darauf mit um so gröfserer Sicherheit schließen, wenn wir sehen, dass selbst für die einzelnen Theile des Gebirges die Temperatur so sehr von der Massenhafigkeit abhängt. Sowohl directe Temperaturbeobachtungen als auch das Studium der Vegetationsgrenzen, jener natürlichen Thermometrographen, bieten uns die mannigfachsten Beweise dafür, dass in mächtigen Gebirgszügen Punkte gleicher Höhe wärmer sind als in niedrigeren Gruppen. Um wie viel mehr muss dieser Gegensatz bei Vergleichung mit Punkten in der freien Atmosphäre sich geltend machen, da schon isolirte Pics kälter sind als massige Plateaux und Hochhäuser gleicher Erhebung.

Und dennoch wurden wir auf den Schluss geführt, oder vielmehr, dennoch ist es eine Thatsache, dass die Alpen durch Abkühlung regenbringender Winde eine Vermehrung atmosphärischer Niederschläge hervorrufen.

1) Siehe Hutton Transact. Edimb. Soc. I. 42.

Ein Widerspruch, der sich durch folgende Betrachtung löst.

Wenn eine Masse bewegter Atmosphäre eine ruhende trifft, so wird sie sich nur theilweise mit derselben mischen. Bei weitem der grösste Theil der letzteren wird selbst von der Bewegung mit fortgerissen und vor der ersten hergetrieben. Der Dämpfe beladene Südwestwind z. B. wird sich daher bis zu einem gewissen Grade seine eigene Temperatur durch Verdrängen anderer Luftmassen zu erhalten suchen, und erst bei gröfseren Temperaturverschiedenheiten, oder bei längerer Berührung erfolgt der Niederschlag¹⁾). Ganz anders ist es aber, wenn ein fester Körper sich der Windesrichtung entgegenstellt, dessen Berührung unvermeidlich ist; ja selbst die Atmosphäre seiner Umgebung, im allseitigen Ausweichen beschränkt, wird sich mit neuankommenden weit weniger mischen müssen. Diese Wirkung wird dadurch verstärkt, dass es nicht ein einzelner Kamm ist, der sich den Winden mauerähnlich entgegenstellt. Die Winde haben vielmehr eine Masse von Defiléen zu durchlaufen, müssen dort mit anderer Luft sich mischen und ihr Wasser niederschlagen, ohne dass wir gezwungen wären, zu Temperaturdepressionen unsere Zuflucht zu nehmen, die nur in der Nähe der Gletscher und auch da nur in beschränkter Ausdehnung vorhanden sind.

Unter den localen und doch wichtigen Erscheinungen möchte ich besonders eine hervorheben: die oft plötzlichen Schneefälle des Frühlings beim Wehen des Föhn (warmen Südwestwindes). Sie beginnen am heftigsten an den Südabfällen der Alpen, ziehen sich, immer abnehmend, über das ganze Gebirge fort, und machen sich selbst am Nordrande noch bemerkbar.

Wir werden sie in achtjährigen Beobachtungen am Hintersalzberg noch deutlich wieder erkennen.

Wie gross ihr Einfluss ist, können wir aus folgender Erscheinung beurtheilen, welche wir im Möllthal an der

1) Ueber den Einfluss der Wirkung auf Niederschläge s. die schönen Untersuchungen von Hutton.

Südseite der Centralalpen erfuhren. Beschäftigt nemlich mit Untersuchungen über den Eintritt der verschiedenen Vegetationsepochen, waren wir sehr überrascht, die ersten landwirtschaftlichen Verrichtungen hier später ausgeübt zu sehen als in den nördlichen Thälern der Alpen. Auch die Aufzeichnungen der Vegetationserscheinungen, welche Herr Pfarrer Pacher zu Sagritz (3563') auf unsere Bitte nach Quetelet's Schema¹⁾ aufstellt, haben dies noch deutlicher in den Blüthenzeiten der ersten Frühlingspflanzen bestätigt. Die Ursache dieser ganz einzigen Erscheinung fanden wir nach weiteren Nachforschungen in den erwähnten heftigen Schneefällen des Frühlings, die sich bis auf die bewohnten Thäler herab erstrecken, und in den nördlichen Theilen der Alpen weit weniger intensiv sind. Diese Schneemassen müssen erst geschmolzen seyn, ehe die Vegetation beginnen kann; daher das anfängliche Zurückbleiben hinter den nördlichen Thälern, was aber nach wenigen Wochen sich wieder compensirt. Eine andere sehr auffallende Erscheinung war die, dass die gute Erndte der südlichen innern Alpentäler von nassen, der nördlichen von trockenen Jahren, natürlich nicht im Sinne der Extreme, abhängig ist. Die ersten Nachrichten darüber, welche wir auf Fragen erhielten, waren uns so unerwartet, dass wir sie einem Missverständnisse zuschrieben. Aber der Vergleich mit den schönen, sehr regelmässig geführten Säe- und Erndte-Listen einiger grösserer Landwirthe²⁾ haben auch diese sonderbare Erscheinung bestätigt.

In den Eigenschaften der Ackererde und in der geognostischen Beschaffenheit der Unterlage konnte der Grund dafür nicht gesucht werden, denn diese waren für die verglichenen Thäler fast ganz dieselben; bei der im Allgemeinen so grossen Regenmenge der südlichen Thäler ließ sich daher ein Zusammenhang gerade im entgegengesetzten Sinne vermuten. Allein die Vertheilung des Regens innerhalb

1) *Instruction sur l'observation des phénomènes périodiques.* Bruxelles 1840.

2) Ich muss darunter besonders jene des Herrn Aigner zu Lienz und des Herrn Ortner zu Döllach mit besonderem Danke erwähnen.

der einzelnen Jahreszeiten ist die Ursache davon. Die grössere Regenmenge südlicher Alpenexpositionen ist vorzüglich durch Frühlings- und späte Herbststagen bedingt, Epochen, die für die Vegetation der Cerealien ohue Bedeutung sind; während die Sommerregen in den südlichen Theilen der Alpen nur 27 Proc., in den westlichen sogar nur 16 Proc. betragen, machen sie in den nördlichen Alpen 35, in Deutschland sogar 37 der jährlichen Menge aus.

Gehen wir nun zu einer neuen Modification der Regenverhältnisse über, zu jenem Einflusse nämlich, den die verticale Erhebung innerhalb der Alpen auf die Regenmenge ausübt; ein Thema, dessen Behandlung um so schwieriger ist, da uns die Configuration der Alpen nur in sehr beschränktem Maafse erlaubt, länger fortgesetzte ombrometrische Beobachtungen in gröfseren Höhen einzuleiten.

Die Entdeckung Hamilton's¹⁾ und Heberden's²⁾, dass die im Regenmesser erhaltene Quantität von dem Stande des Instrumentes über dem Boden abhänge, gilt in diesem Sinne wohl nur für die geringen Höhendifferenzen zwischen den freien Erhebungen über dem Boden. In der Höhenscale eines Gebirges lassen die Beobachtungen vielmehr zwei Gruppen erkennen. In der ersten bis zu 5000 Par. Fuss bemerken wir keine Abnahme der Regenmenge; im Gegentheil, es entstehen hier sogar sehr leicht stärkere Niederschläge, als über den angränzenden Ebenen, dadurch, dass die Mischung der Luftmassen in der Nähe fester Gegenstände inniger vor sich geht, und ihr Wassergehalt vollständiger abgeschieden wird. Es kann dadurch die Vergrößerung der Regentropfen beim Herabfallen auf tiefere aber vom Gebirge entferntere Punkte leicht ersetzt werden. Die geringe Höhe vieler Regenwolken, mit dieser Region sehr oft zusammenfallend, mag ebenfalls die reichen Niederschläge unterstützen. Ferner darf nicht übersehen werden, dass hier die Grenze der ausgebreiteten subalpi-

1) *Philos. Transact.* 1765. 163.

2) Ebenda 1769. 359.

nen Wälder liegt. Der bekannte Einfluss gröfserer Waldungen auf die Regenmenge wird gewifs auch hier nicht zu gering anzuschlagen seyn.

Zwischen 5000 und 6000', und von da aufwärts, macht sich aber eine Abnahme der Regenmenge bemerkbar; wobei jedoch von vorzüglichem Einfluss der Umstand seyn mag, das die ursprünglich vorhandene Atmosphäre wegen der niedrigeren Temperatur weniger Wasser enthielt, als die an tiefer gelegenen Punkten ¹⁾). Bei einem sehr allgemein vertheilten Regen hatten wir Gelegenheit, diese Verhältnisse an einer Höhenscale von mehr als 5000' durch correspondirende Beobachtungen zu prüfen. Dieselben wurden an graduirten Regenmessern theils von uns selbst, theils durch die Güte einiger Geistlichen an den betreffenden Orten ausgeführt. Das Mittel der Regenhöhe betrug nach mehreren Beobachtungen für einen Tag gegen 8 Par. Linnen.

Die Verhältnisse für die einzelnen Orte waren folgende:

Lienz = 1 (2311 Par. Fuß)

Heiligenblut = 1,08 (4004')

Johannishütte = 0,71 (7581').

Ich glaube, das in diesem Falle für Heiligenblut und Lienz die Menge als gleich angesehen werden darf, während auf der Johannishütte eine Differenz allerdings sehr deutlich ist. Jedoch bleiben ähuliche vergleichende Versuche nur unter günstigen Umständen, das heifst bei sehr allgemeinem, nicht zu heftigem Regen möglich, da sonst die localen Störungen ungemein gros sind. So fanden wir in einem andern Falle im Thale der Pasterze und in jenem des Pfandelbaches das Verhältnis von 1 : 2,1, obgleich beide Beobachtungspunkte fast gleiche Höhe (über 7000') und eine horizontale Entfernung von kaum $\frac{1}{4}$ Meile hatten.

Die nach oben abnehmende Tiefe des Schnees, welche man in verschiedenen Höhen findet, glaube ich eben-

1) Als Ausnahme muß ich hier auf einige südlidere Alpenstationen, z. B. den St. Bernhard, aufmerksam machen, wo die Niederschläge bei gleicher Höhe allerdings viel bedeutender sind.

falls als Unterstützung dieser Ansicht anführen zu dürfen. Sind auch solche Größen zu veränderlich, um auf ihren absoluten Werth besonderes Gewicht zu legen, so ist ihr gegenseitiges Verhältniss doch sehr belehrend für die Abnahme des Niederschlags mit der Höhe. Ja, im Anfange der Alpenuntersuchungen hat man den Niederschlag in den höheren Theilen der Alpen häufig zu gering angeschlagen. Wässrige Niederschläge glaubte man in einer Höhe über 10000' ohnehin niemals erwarten zu dürfen.

Es war uns daher nicht ganz unwichtig, mehrere Male über dieser Höhe anhaltenden Regen zu beobachten ¹⁾). Die Tropfen waren klein und nicht sehr dicht. Ein sorgfältiges Ausleeren des aufgestellten Gefäßes in eine graduirte Glasröhre erlaubte als mittleres Maximum mehrerer Beobachtungen einen Niederschlag von 2 Par. Linien in drei bis vier Stunden zu berechnen. Jedoch bleibt hier bei weitem der größte Theil des atmosphärischen Niederschlages dem Schnee zuzuschreiben. Ist es auch nicht möglich, an diesen so schwer zugänglichen Punkten Ombrometer regelmässig zu beobachten, oder selbst nur einzelne Beobachtungen öfter zu wiederholen, so bietet uns doch die Natur auch ohne directe Experimente oft sehr belehrende Erscheinungen über diese Verhältnisse.

Ein solches Phänomen ist vor allem die Wiederherstellung der Schneedecke auf Alpengipfeln, wenn diese durch zufälliges Zusammentreffen von heißen Sommern mit Firnbrüchen oder heftigen Orcanen entfernt wurde. Als ein besonders ausgezeichnetes Beispiel darf ich vielleicht folgendes anführen. Im Jahre 1842 war der Gipfel des Similaun ²⁾ nach den übereinstimmenden Aussagen der Bewohner der nächsten Thäler ganz schneefrei geworden. Im Jahre 1847 fanden wir durch Sondiren mit einer Stange die Tiefe des Schnees am Gipfel 8'. War auch diese Masse,

1) Auch Zumstein führt einen solchen Fall an. Monte Rosa von Velden. S. 137 u. 156.

2) Im Oetztal in Tirol. Nach unserer barometrischen Bestimmung 11135 Par. Fuß.

ein Resultat zwischen sommerlichem Abschmelzen und den Schneefällen des Winters, nicht in einem einzigen Jahre als Rest geblieben, so ist sie doch bedeutend genug, zu zeigen, dass die atmosphärischen Niederschläge selbst für diese Höhen nicht verschwindend klein sind. Im Allgemeinen kann man daher sagen, dass die Masse des Niederschlages in horizontaler Richtung mit der Annäherung gegen mächtige Gebirge zunimmt; in verticaler Richtung tritt bis zu 5000' keine Abnahme ein; von da aufwärts wird die Menge schnell kleiner, verliert sich aber selbst für die höchsten Alpengipfel nie zu einem ganz zu vernachlässigenden Minimum.

Ich kann diese allgemeinen Betrachtungen kaum besser schließen, als durch die Mittheilung einer achtjährigen Beobachtungsreihe über die Regenmengen am Salzbergwerke bei Hall in Tyrol, für deren Zusendung ich der großen Güte der k. k. Bergmeister Herren Lipold und Binna sehr verbunden bin. Ihre schönen Beobachtungen sind nicht weniger werthvoll durch die Sorgfalt und Genauigkeit der Aufzeichnungen, als durch die interessante Lage der Station. Die Beobachtungsjahre sind 18 $\frac{2}{3}$ bis 18 $\frac{4}{5}$ incl., und das Jahr 18 $\frac{1}{7}$.

Die Höhe des Haller Salzberges (Kanzlei; Höhe des Ombrometers und der meteorologischen Instrumente) fanden wir barometrisch = 4548 Par. Fuss. Andere Bestimmungen sind:

- 4568 Par. Fuss von Leop. v. Buch¹⁾,
- 4576 - - - Binna²⁾,
- 4663 - - - Lipold³⁾.

Der Regenmesser ist mit aller Sorgfalt und Vorsicht auf einer Terrasse des Salinengebäudes, 20' über dem Boden,

1) Beobachtungen auf Reisen in Deutschland und Italien.

2) 4702 Wien. Fuss. Nach einer brieflichen Mittheilung vom 24. März 1849.

3) Nach einer schriftlichen Angabe vom 28. September 1848 = 4791 Wien. Fuss.

aufgestellt. Das Instrument hatte einen trichterförmig erweiterten Aufsatz von 4 Wiener Quadratfuß Oeffnung; der untere Theil, in welchem das Wasser sich sammelte, hatte nur 1 Wien. Quadratfuß. Die Höhen, die hier abgelesen wurden, mussten demnach mit 4 dividirt werden, um die wirkliche Regenhöhe zu erhalten. Schneemassen wurden vor dem Ablesen geschmolzen. Die ganze Periode umfasst 922 Beobachtungen ¹⁾. Ich habe diese Originalangaben aus dem Wiener Maafis in Werthe verwandelt, welche die absolute Höhe des atmosphärischen Niederschlagens in Pariser Zollen, Linien und Zehntellinien ausdrücken. Auf diese beziehen sich demnach die folgenden Zahlenangaben. Bei der Reduction wurde der Wiener Fuß = 140,13 Pariser Linien angenommen. Für die einzelnen Jahreszeiten habe ich nach Gasparin's Methode ²⁾ die Quotienten gegeben, welche man erhält, wenn man die jährliche Regenmenge = 100 setzt. Zum Winter sind die Monate December, Januar, Februar, zum Frühling: März, April, Mai u. s. w. gerechnet.

Die Tabelle No. III. enthält die Summe aller Tage, an welchen ein atmosphärischer Niederschlag erfolgte, in der ersten, der Schneetage besonders in der zweiten (kleineren) Spalte.

Tabelle No. IV. giebt die Mittelwerthe, welche sich aus den achtjährigen Beobachtungen ableiten ließen. In der letzten Spalte derselben ist die Höhe des Niederschlagens angegeben, welche für jeden Tag, an dem es schneite oder regnete, sich ergab.

Diese Tabelle enthält zur Vergleichung die ombrometrischen Verhältnisse für Tegernsee 2224 Par. Fuß. Ebenfalls Mittel aus achtjährigen Beobachtungen ³⁾.

1) Eine kleine Unterbrechung der Beobachtungen war vom 16. — 26. Januar 1843 eingetreten, da das Instrument nach den Angaben des Beobachtungsjournals einer Reparatur bedurfte. Die fehlenden Tage wurden für die allgemeinen Resultate durch Interpolation ergänzt.

2) *Biblioth. univ. Genève* 1838.

3) Aus den Mannheimer Ephemeriden bei Kämitz. I. 460.

In Tab. V. sind die Gruppen der extremsten Regenverhältnisse vereinigt.

Tabelle II.
Höhe des atmosphärischen Niederschlags am Haller Salzberge, 4548 Par. Fuß.

	In Pariser Maafs.			18 $\frac{1}{3}$.																	
	<i>n</i>	<i>m</i>		<i>n</i>	<i>m</i>		<i>n</i>	<i>m</i>		<i>n</i>	<i>m</i>		<i>n</i>	<i>m</i>		<i>n</i>	<i>m</i>		<i>n</i>	<i>m</i>	
November	1	7,9		1	10,6		3	5,7		1	5,5		1	11,3		2	7,6		2	9,6	
December	0	9,4		2	9,6		1	8,5		4	8,3		2	11,8		1	3,3		0	0,0	
Januar	7	10,9		4	2,9		4	5,8		0	7,5		6	10,6		11	3,1		1	5,5	
Februar	0	8,0		1	6,8		4	0,4		0	0,7		1	4,5		3	10,8		4	7,9	
März	0	9,8		2	8,9		2	3,5		13	2,3		1	6,9		5	3,0		2	0,5	
April	0	7,5		5	1,6		1	11,4		3	4,8		3	2,5		5	6,6		2	2,2	
Mai	3	6,1		5	9,3		1	2,5		4	11,6		5	7,9		2	7,8		6	1,8	
Juni	3	6,1		7	10,9		7	5,6		2	11,8		5	0,6		3	4,9		4	1,6	
Juli	2	1,5		8	6,9		5	1,9		5	11,3		5	0,7		6	1,1		4	5,2	
August	5	9,1		5	4,3		3	4,8		2	1,5		6	1,2		5	9,5		5	5,4	
September	3	6,1		6	0,0		4	5,8		2	10,4		1	0,5		4	8,3		3	9,5	
October	0	0,0		6	7,9		3	4,2		2	0,5		5	5,1		5	1,6		4	2,6	
Jahr	30	10,4		58	7,7		44	4,1		43	6,8		48	2,2		56	7,2		43	11,7	
Winter	9	4,3		8	7,3		10	2,7		5	4,5		11	2,9		16	5,2		7	1,4	
Frühling	4	11,4		13	7,8		4	5,4		21	6,7		10	5,3		13	5,4		10	4,5	
Sommer	11	4,7		21	10,1		18	4,3		10	3,2		18	1,1		14	3,1		15	8,1	
Herbst	5	2,0		14	6,5		11	3,7		6	4,4		8	4,9		12	5,5		10	9,7	
W.	30	15		26	12		23	29								16	20				
F.	16	23		10	51		22	24								23	29				
S.	36	37		46	25		38	25								36	34				
H.	17	25		28	14		17	22								24	16				
W.:F. = 1:																0,447			1,700		
S.:H. = 1:																0,560			0,666		
																0,447			0,666		

Tabelle III.

Zusammenstellung der Tage atmosphärischen Niederschlags im Allgemeinen, und der Schneetage insbesondere.

	18 ³⁸ ₃₉ .	18 ³⁹ ₄₀ .	18 ⁴⁰ ₄₁ .	18 ⁴¹ ₄₂ .	18 ⁴² ₄₃ .	18 ⁴³ ₄₄ .	18 ⁴⁴ ₄₅ .	18 ⁴⁵ ₄₆ .
November	9 2	4 3	7 5	5 5	12 10	7 7	8 6	0 0
December	5 5	8 5	4 3	10 10	6 5	8 8	0 0	7 6
Januar	15 15	10 9	13 13	6 6	15 14	14 14	7 7	5 5
Februar	5 4	3 3	3 3	7 1	6 6	10 10	14 14	10 10
März	4 4	8 8	2 2	11 11	9 8	10 10	7 7	3 2
April	4 4	2 0	10 9	8 7	10 8	6 3	10 8	17 17
Mai	10 4	12 3	4 3	13 4	17 4	8 2	18 15	9 1
Juni	10 0	13 0	0 14	4 4	13 0	15 1	9 0	13 0
Juli	5 0	16 1	16 0	12 0	17 0	14 0	12 0	12 1
August	12 0	20 0	12 0	9 0	13 0	17 0	15 0	14 0
September	7 6	12 1	7 0	7 2	6 3	10 0	12 2	15 4
October	0 0	11 9	9 1	7 5	12 8	13 6	10 5	7 4
Jahr	86 44	119 42	101 43	108 51	138 67	126 60	126 64	118 53
Winter	25 24	21 17	20 19	23 17	27 25	32 32	21 21	22 21
Frühling	18 12	22 11	16 14	32 22	36 20	24 15	35 30	29 20
Sommer	27 0	49 1	42 4	34 0	45 1	40 0	40 0	45 4
Herbst	16 8	27 13	23 6	19 12	30 21	30 13	30 13	22 8

Tabelle IV.

Mittlerer Zustand der Regenverhältnisse nach 8jährigen Beobachtungen.

Haller Salzberg.

Tegernsee.

	Höhe des Niederschlags in Par. Maals.		Tage des Niederschlags		Niederschlag für 1 Schneet- oder Regentag.		Höhe des Niederschlags in Par. Maals.		Tage des Niederschlags		Niederschlag für 1 Schneet- oder Regentag.	
	Summe.	Schnee.	n	m	n	m	n	m	n	m	n	m
Januar	4 9,9	10,6	10,4	0 5,5	2	2,7	12,7	0 2,1				
Februar	2 9,0	7,3	6,4	4,7	3	0,3	14,1	2,6				
März	3 7,5	6,8	6,5	6,3	2	5,1	14,0	2,1				
April	3 9,3	8,4	7,0	5,4	2	4,1	14,0	2,0				
Mai	4 0,6	11,4	4,5	4,4	3	4,2	14,6	2,8				
Juni	4 11,7	13,3	1,1	4,5	6	9,8	18,1	4,5				
Juli	5 8,8	13,0	0,1	5,4	6	8,0	17,3	4,6				
August	4 10,6	14,0	0,1	4,2	6	0,4	16,6	4,4				
September	3 9,3	9,5	2,3	4,7	3	5,4	11,9	3,5				
October	3 9,2	8,6	4,8	5,2	3	6,0	13,7	3,1				
November	1 11,7	6,5	4,8	3,6	1	11,6	12,1	1,9				
December	2 0,4	6,0	5,3	4,1	1	11,1	10,6	2,2				
Jahr *	46 1,3	115,3	53,0	4,8	43	9,6	169,7	3,0				
Winter	9 9,2	23,9	22,0	4,9	Procente		22,0	2,3				
Frühling	11 4,9	26,5	18,0	5,2	Procente		25,1	2,3				
Sommer	15 7,2	40,3	1,3	4,7	Procente		30,6	4,5				
Herbst	9 3,5	24,6	11,7	4,5	Procente		22,2	2,8				

* Procente: Wv. 21. F. 24. S. 34. H. 20.

Wv.: S. = 1:1,619.

S.: H. = 1:0,588.

Tabelle V.
Extreme der Regenverhältnisse.

Maxim. des Schnees.			Maxim. des Regens.			Größte Reihe regenloser Tage.	Zahl der Tage.
Jahr.	Zeit.	Größe.	Zeit.	Größe.			
		<i>n m</i>		<i>n m</i>			
18 ⁴⁸ ₄₉	22. Jan.	1 11,6	9. Aug.	1 1,1	30. Sept. bis 6. Nov.	36	
18 ⁴⁹ ₅₀	26. Jan.	0 10,5	23. Juni	1 5,1	26. März — 21. April	26	
	6. Febr.	0 10,5	28. Juli	1 5,1			
18 ⁵⁰ ₅₁	30. Jan.	0 10,5	2. Juni	1 9,0	31. Jan. — 25. Febr.	25	
18 ⁵¹ ₅₂	29. März	2 2,2	23. Juli	0 7,9	15. Febr. — 10. März	23	
	(am 27., 28. u. 29. M.)						
	zusammen	5 9,6)					
18 ⁵² ₅₃	8. Jan.	1 0,3	23. Juli	1 3,1	27. Nov. — 19. Dec.	22	
18 ⁵³ ₅₄	28. Jan.	1 8,3	13. Aug.	0 9,2	30. März — 13. April	14	
	6. Febr.	1 2,3	31. Mai	2 4,9	30. Nov. — 22. Jan.	53	
18 ⁵⁴ ₅₅	8. April	2 4,7	27. Aug.	1 1,1	30. Oct. — 1. Dec.	31	
	Mittel	1 5,6	Mittel	1 3,8			

Aufser den unmittelbaren Zahlenangaben dürfte aus den vorhergehenden Tabellen vorzüglich Folgendes unsere Aufmerksamkeit verdienen. Die Differenzen des Maximums und des Minimums in der jährlichen Menge sind sehr bedeutend; sie beträgt im extremsten Falle 17" 9",5. An eine besondere Vertheilung auf die Jahreszeiten ist weder die größte noch die geringste Menge gebunden. Es scheint dies den Alpenstationen gemeinsam zu seyn, da auch am St. Bernhard, in den süd-westlichen Alpen, das Maximum beinahe das Doppelte des Minimums in einzelnen Jahren beträgt¹).

Die extremsten Jahresmengen sind nicht an die Regenmenge einer einzelnen Jahreszeit oder gar eines bestimmten Monats gebunden, indem bald Sommerregen bald Schneefälle des Winters die Jahresmenge zu einer extremen machen. Die mittlere Vertheilung auf die einzelnen Jahreszeiten zeigt, dass auch hier der Charakter des Nordabfalls der Alpen entschieden sich geltend macht; wie dies aus der Betrachtung des Mittels Tab. IV. und der graphischen Darstellung am Schlusse besonders deutlich wird. Die Som-

1) *Bibliothèque univ. LX.* 449. *Pogg. Ann.* Bd. 38, S. 628.

merregen haben über die Herbstregen ein bedeutendes Ueberwicht, und auch die Winterregen übertreffen sie; Verhältnisse, die bei den größten Unregelmäßigkeiten für den ersten Fall nie, für den zweiten nur ein einziges Mal während der acht Beobachtungsjahre sich ändern. Ein eigenthümlicher Charakter mit der Höhe des Ortes zusammenhangend sind die bedeutenden Frühlingsniederschläge, meist ein heftiges Schneien bei Südwestwind, ein Phänomen, das um so überraschender ist, da für die Station ein Südwestwind bereits den größten und mächtigsten Theil der Alpen überschreiten musste. Dessenungeachtet wurde im Jahre 18 $\frac{1}{2}$ der Frühlingsniederschlag doppelt so groß als jener des Herbstes.

Die Summe der Regentage ist nicht sehr groß; diese sind an manchen andern Orten, die weniger Niederschläge erhalten, zahlreicher, wir erhalten für den Haller Salzberg 115,3 Regen- (oder Schnee-) Tage-

Für Tegernsee	169,7
„ Peifsenberg	163,4
„ München	149,4
„ Andechs	147,2

In Norddeutschland.

Für Hamburg	135,0
„ Berlin	159,6
„ Reg.	133,0

Es wird also hier die Gröfse des Niederschlags für einen Tag weit bedeutender. Das Zusammenwirken mehrerer Nebenumstände scheint dies besonders zu begünstigen. Sicher dürfen wir dabei die leichte Verdunstung während des Regens selbst in Folge des geringeren Luftdruckes nicht vergessen. Dieser beträgt am Haller Salzberg 650 Millimeter ¹⁾; verhält sich also zu 760 Millimetern = 0,855 : 1. Alexander von Humboldt ²⁾ hat zuerst darauf aufmerksam gemacht, dass während eines heftigen

1) Nach einjährigen Beobachtungen drei Mal am Tage.

2) Humboldt, *Voyages aux régions équinox.* VII. 427.

Regens, besonders bei Gewittern, das herabgefallene Wasser theilweise wieder verdampft, die Dämpfe sich etwas erheben und dann auf neue herabfallen. Die grösere Leichtigkeit der Verdunstung und der Umstand, dass die Sommerregen auch hier noch relativ hohe Temperaturen haben (wir fanden selbst auf der Johannishütte 7581 Par. Fuß 8 bis 10° C.), machen einen Einfluss dieser Art auch für unsere Station sehr wahrscheinlich. Unsere Aufmerksamkeit verdient ferner die grosse Anzahl der Schneetage am Haller Salzberge. Kein einziger Monat ist während der acht Beobachtungsjahre davon frei geblieben. Im Mai sind sie noch mehr als ein Drittheil der Schnee- und Regentage zusammengenommen, und schon im October wird er mehr als die Hälfte. Ueberhaupt sind die Schneetage in den Alpen eine Erscheinung, deren Umfang sehr deutliche und nach den Höhen scharf getrennte Modificationen erfährt.

In Thälern von 2 bis 3000' ist ein vorübergehender Schneefall während der Sommermonate noch sehr selten. Am Haller Salzberge 4500' ist bereits in einer Periode von acht Jahren kein Monat schneefrei, und in diesen Höhen, an der Gränze des Getreidebaues, ist es eine ziemlich häufige Erscheinung, dasselbe vor der Erndte (September) mehrere Tage vom Schnee niedergedrückt zu sehen.

Bei 7000', an der Gränze der Hutweiden und der Alpenwirtschaft, beobachteten wir in jedem Monate Schneefälle, die selbst eine bedeutende Ausdehnung gewinnen konnten. Nur in besonders begünstigten Jahren scheint der Monat Juli frei zu seyn.

In den eigentlichen Hochregionen, von 9000' aufwärts, nehmen die Schneetage rasch zu, und gewinnen in jedem Monate die Oberhand über die Regentage, ohne sie ganz zu verdrängen. Selbst an heiteren Tagen bewirken vorübergehende Wolken und Nebel ein leises Niederschauern von feinkörnigem Schnee auf die höchsten Gipfel und Kämme, was wir bei vielen Expeditionen in die Hochregionen selbst zu beobachten Gelegenheit hatten. Es ist bemerkenswerth, wie scharf diese Modificationen des Nie-

der-

derschlages zuweilen sich abgrenzen. Es ist nicht selten, zu sehen, dass die untere Gränze eines solchen Schneefalles von einer horizontalen Linie gebildet ist, die nur wenige Unregelmässigkeiten zeigt.

Noch haben wir für den Haller Salzberg die Mächtigkeit der Schneefälle zu betrachten, indem diese, wie aus der Zusammenstellung der Maxima hervorgeht (Tab. V.), die wässrigen Niederschläge nicht nur erreichen, sondern auch im Mittel überbieten. Hier hat demnach das Jahr zwei Maxima, wovon das eine in die Zeit der Gewitter, das andere in die Periode der letzten Frühlingsschneefälle trifft.

Resultate.

Darf ich aus diesen Untersuchungen Einiges in Kürze wiederholen, so glaube ich Folgendes hervorheben zu müssen.

1. Die Alpen vermehren die atmosphärischen Niederschläge; aber nicht als condensirendes Kältereservoir, sondern durch mechanische Einwirkung ihrer hohen Kämme auf die Mischung der Luftmassen.

2. In den Nordabfällen der Alpen herrschen die Sommerregen, in den südlichen und besonders den westlichen die Herbststagen vor.

3. Die Regenmenge in Beziehung zur verticalen Höhe zeigt zwei Gruppen. In der ersten bis zu 5000' (Waldgränze) bleibt sich dieselbe gleich; in der zweiten, von 5000' aufwärts, tritt eine entschiedene Verminderung ein.

4. Die Häufigkeit der Schneefälle im Sommer nimmt mit der Höhe sehr rasch zu, schliesst aber wässrige Niederschläge selbst für die Hochregionen nicht aus.

5. Schon zwischen 4 - bis 5000' und von da aufwärts zeigt der jährliche Niederschlag ein Frühlings- (*Schnee-*) Maximum, und ein zweites im Sommer (*Gewitterregen*).

**II. Das Bleisuperoxid mit dem Ozon verglichen;
von C. F. Schoenbein.**

Im nachstehenden Aufsatze sind einige Ergebnisse mittheilt, zu welchen mich vergleichende, mit Bleisuperoxyd und Ozon angestellte Versuche geführt haben. Schon früher ist von mir gezeigt worden, dass beide Substanzen den gleichen elektromotorischen Charakter haben, das Jodkalium unter Jodausscheidung zerlegen, das gelbe Blutlaugensalz in das rothe Cyansalz überführen, die Guajaktinktur bläuen und dass das Ozon mit Unteralpetersäure und schweflichter Säure in Salpetersäure und Schwefelsäurehydrat sich umsetzt, wie das Bleisuperoxyd mit den beiden erstgenannten Säuren zu Bleinitrat und Bleisulfat zusammepentritt. Weitere zwischen Ozon und Bleisuperoxyd sich zeigende Ähnlichkeiten sind folgende:

1. Das Ozon zerstört bekanntlich die organischen Farbstoffe mit chlorähnlicher Energie. Das Bleisuperoxyd entblätzt die Indigolösung augenblicklich, bleicht aber auch die in Wasser oder Weingeist gelösten Pflanzenpigmente. So z. B. verliert ein wässriger frischer Auszug des Campecheholzes, wenn auch nur kurze Zeit mit besagtem Superoxyd in der Kälte geschüttelt, seine Farbe eben so vollständig, als durch Chlor oder Ozon. Merklich langsamer erfolgt die Entfärbung der Lakmustinktur. Es ist mehrstündigtes Schütteln erforderlich, um Wasser, durch die erwähnte Tinktur merklich stark blau gefärbt, ganz farblos zu erhalten, während jedoch das gleiche Wasser bei der Siedhitze schon in wenigen Minuten völlig entblätzt erscheint. Leicht wird auch durch Bleisuperoxyd der durch Alkannawurzel geröthete Weingeist in der Kälte entfärbt.

Aus dem von den gebleichten Flüssigkeiten abfiltrirten und mit Wasser wohl ausgewaschenen Rückstande nimmt verdünnte, von aller Unteralpetersäure gänzlich freie Salpetersäure merkliche Mengen Bleioxydes auf, welche That-

sache zeigt, dass die erwähnten Entfärbungen durch einen Theil des im Bleisuperoxyd enthaltenen Sauerstoffes bewerkstelligt werden.

2. Das Ozon, ähnlich dem gewöhnlichen Wasserstoffsuperoxyd oder dem Manganwasserstoffsuperoxyd (Uebermangansäure) wird durch Kohle selbst in der Kälte rasch zerstört. Aus einem Gemenge von vollkommen reinem Bleisuperoxyd und fein gepulverter Holzkohle oder Coaks nimmt reine, sehr stark, z. B. zehnfach mit Wasser verdünnte, Salpetersäure beim Schütteln in der Kälte rasch Bleioxyd auf, und bei Anwesenheit einer gehörigen Menge von Kohle und Säure gelangt man durch längeres Schütteln dahin, alles vorhandene Superoxyd in Bleinitrat zu verwandeln.

3. Das Ozon oxydiert schon in der Kälte die meisten Metalle, und in ähnlicher Weise wirkt auch das Bleisuperoxyd auf diese Körper ein. Wird letzteres mit verhältnismässig viel Zinnfeile und Wasser etwa 24 Stunden lang anhaltend geschüttelt, so verwandelt sich ein Theil des Metalls in Zinnsäure und alles Bleisuperoxyd in Bleioxyd, beide Substanzen zu dem sogenannten zinnsauren Bleioxyd sich vereinigend.

Fein zertheiltes, auf Volta'schem Wege bereitetes Blei, in überwiegender Menge mit Bleisuperoxyd und Wasser längere Zeit zusammengeschüttelt, führt unter eigener Oxydation das Superoxyd auf das Oxyd zurück, indem das in gedoppelter Weise entstandene Bleioxyd mit Wasser zu einem Hydrat sich vereinigt, welches, in Wasser verbreitet, Seidenglanz zeigt, und somit krystallinisch ist. Auch das fein zertheilte metallische Arsen entzieht, bei Anwesenheit von Wasser, dem Bleisuperoxyd die Hälfte seines Sauerstoffes, hierdurch in Arsensäure sich verwandelnd, welche mit dem gleichzeitig entstandenen Bleioxyd ein basisches Arseniat bildet. Es findet jedoch diese Reaction noch viel langsamer als die vorhin beschriebene statt; denn es ist tagelanges ununterbrochenes Schütteln erforderlich, um bei

einem solchen Versuch alles vorhandene Bleisuperoxyd in Oxyd zu verwandeln.

Gelegentlich will ich bemerken, dass die frisch bereitete Guajaktinktur das bequemste Mittel ist, sich von der gänzlichen Zersetzung des bei den erwähnten Versuchen angewendeten Superoxydes zu überzeugen. Zu diesem Be-hufe übergießt man einen kleinen Theil des zu untersuchenden Gemenges mit besagter Tinktur: nimmt diese eine blaue Färbung an, so findet sich noch Superoxyd vor, wenn nicht, so ist letzteres gänzlich verschwunden.

Aufser dem Zinn, Blei und Arsen habe ich noch keine anderen Metalle geprüft; ich zweifle aber nicht, dass auch Zink, Kadmium u. s. w. durch Bleisuperoxyd, bei gewöhnlicher Temperatur und Anwesenheit von Wasser, sich oxydiren lassen.

Fügt man bei derartigen Versuchen dem Wasser eine Substanz bei, welche entweder das Bleioxyd oder das Oxyd des mit dem Superoxyd behandelten metallischen Körpers, oder beide Oxyde zu lösen vermag, so wird hierdurch die Oxydation des Metalls wesentlich beschleunigt. Ein Gemeng von Bleisuperoxyd und fein zertheiltem Kupfer giebt schon in der Kälte Bleioxyd an Kalilösung und Kupferoxyd an wässriges Ammoniak ab, welche Reactionen durch die Wärme bedeutend gefördert werden.

Zink, Kadmium, Eisen, Kupfer, Silber u. s. w. und Bleisuperoxyd mit noch so verdünnter reiner Salpetersäure geschüttelt, liefern schon in der Kälte rasch die Nitrate dieser Metalle nebst Bleisalpeter.

4. Das Ozon wird schnell durch die in Wasser gelöste arsenige Säure zerstört, unter Umwandlung der letztern Verbindung in Arsensäure. In gleicher Weise verbhält sich auch das Bleisuperoxyd. Beim Schütteln einer wässrigen Lösung der arsenigen Säure mit dem Superoxyd entfärbt sich dieses schon in der Kälte ziemlich rasch, und entsteht ein graulich weisses, aus mikroskopisch kleinen Prismen bestehendes, in Wasser unlösliches, in verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure sich lösendes Bleiarseniat, wel-

ches wahrscheinlich halbarsensaures Bleioxyd ist, gebildet gemäfs der Gleichung $2\text{PbO}' + \text{AsO}^3 = 2\text{PbO} + \text{AsO}^5$. Das im Wasserbad getrocknete Salz verliert bei stärkerer Erhitzung gegen 4 Proc. Wasser, wodurch es weißer wird, ohne seine krystallinische Beschaffenheit einzubüßen.

5. Ozon erzeugt mit Mangansuperoxydhydrat und verdünnter Salpetersäure, Schwefelsäure u. s. w. die sogenannte Uebermangansäure. Ein Gemeng der Superoxyde des Bleies und Mangans mit verdünnter Salpetersäure bis zum Sieden erhitzt liefert eine prachtvoll roth gefärbte Flüssigkeit, welche außer der Uebermangansäure noch Bleinitrat enthält. Bei Anwendung verdünnter Schwefelsäure wird Uebermangansäure und Bleisulfat erhalten.

Für mich ist die wässrige Uebermangansäure $= 2\text{MnO}^2 + 3\text{HO}^2$, das Salpetersäurehydrat $= \text{NO}^4 + \text{HO}^2$, das Schwefelsäurehydrat $= \text{SO}^2 + \text{HO}^2$, das Bleinitrat $= \text{N}^{\text{O}} + \text{PbO}^2$, das Bleisulfat $= \text{SO}^2 + \text{PbO}^2$; ich nehme daher an, dass bei den letzt erwähnten Reactionen $2\text{MnO}^2 + 3\text{PbO}^2$ mit $3(\text{NO}^4 + \text{HO}^2)$ oder $3(\text{SO}^2 + \text{HO}^2)$ sich in $2\text{MnO}^2 + 3\text{HO}^2$ und in $3(\text{NO}^4 + \text{PbO}^2)$ oder $3(\text{SO}^2 + \text{PbO}^2)$ umsetzen, und somit weder eine Desoxydation des Bleisuperoxydes noch eine Oxydation des Mangansuperoxydes statt finde. Die herrschende Theorie muss natürlich das Mangansuperoxyd Sauerstoff aus dem Bleisuperoxyd aufnehmen und das hierdurch entstandene Bleioxyd mit Salpetersäure sich verbinden lassen.

6. Eine schöne Analogie zwischen Ozon und Bleisuperoxyd zeigt sich in der Wirkung beider Substanzen auf die Manganoxydulsalze. Bekanntlich kommt nach meinen Erfahrungen beim Zusammentreffen des Ozons sowohl mit dem festen salzsäuren, salpetersäuren und schwefelsäuren Manganoxydul als mit den wässrigen Lösungen dieser Salze Mangansuperoxyd zum Vorschein, indem die Säuren derselben frei werden.

Hat man Bleisuperoxyd mit einer kalten Lösung des Manganmuriates oder Nitrates auch nur wenige Augenblicke zusammengeschüttelt, so wird schon eine Verdunkelung der

Farbe des Superoxydes bemerklich seyn, und in der abfiltrirten Flüssigkeit ziemlich viel salzsaures oder salpetersaures Bleioxyd angetroffen werden. Wendet man hierbei das Superoxyd im Verhältniss zum Mangansalz in überwiegender Menge an, so findet sich nach kurzem Schütteln von letzterem auch nicht die geringste Spur mehr in der Flüssigkeit vor, sondern nur Chlorblei oder Bleinitrat. Versteht sich, dass bei der Siedhitze diese Reaction rascher als bei gewöhnlicher Temperatur statt findet.

Versetzt man Bleisuperoxyd mit so viel Manganitrat- oder Manganchlorürlösung, dass selbst nach mehrstündigem Kochen beider Substanzen miteinander in der Lösung neben dem gebildeten Bleinitrat oder Chlorblei immer noch unzersetztes Manganoxydulsalz sich vorfindet, so wird ein schwarzbraunes Pulver erhalten, welches nach sorgfältigem Auswaschen mit kochendem Wasser in verdünnter und erhitzter Salzsäure gelöst unter reichlicher Chlorentbindung Chlormangan und Chlorblei liefert. Dieser braunschwarzen Materie kann durch wiederholtes Erhitzen mit Manganitrat- oder Manganchlorürlösung noch weiteres Bleisuperoxyd entzogen werden; bei öfterem Wiederholen einer solchen Behandlung gelangt man jedoch dahin, dass erwähnte Salzlösung, wenn auch noch so lange in der Siedhitze mit besagtem Pulver digerirt, aus letzterem keine Spur von Blei mehr aufnimmt. Die so beschaffene Substanz ausgewaschen und getrocknet, erscheint vollkommen schwarz, löst sich in verdünnter und erwärmer Salzsäure leicht auf, unter reichlicher Chlorentwickelung und Bildung von Chlormangan und Chlorblei, und verhält sich somit als eine chemische Verbindung der Superoxyde des Mangans und des Bleies. Nach welchem Verhältniss die beiden Superoxyde in unserm schwarzen Pulver chemisch verbunden sind, habe ich noch nicht ermittelt; vielleicht ist die Verbindung = $MnO^2 + PbO^2$ oder das, was die heutige Theorie als mangansaures Bleioxyd ansehen und mit der Formel $PbO + MnO^3$ bezeichnen würde. Mir scheinen einige Gründe für die Vermuthung vorhanden zu seyn, dass es mehrere

Verbindungen der genannten Superoxyde gebe, namentlich auch die von $2\text{MnO}^2 + 3\text{PbO}^2$, welche dem $2\text{MnO}^2 + 3\text{MO}^2$ (Uebermangansäure) entsprechen würde.

Wie dem aber auch seyn mag, sicher ist, dass das Bleisuperoxyd, wie das Ozon, mit Manganoxydulsalzlösungen zusammengebracht, schon in der Kälte Mangansuperoxyd zum Vorschein bringt, und somit in dieser Beziehung eine vollkommene Analogie zwischen Ozon und Bleisuperoxyd besteht. Dass bei dem beschriebenen Versuche nicht, wie dies beim Ozon der Fall ist, bloßes Mangansuperoxyd, sondern eine Verbindung desselben mit Bleisuperoxyd erhalten wird, thut der geltend gemachten Analogie keinen Eintrag. Diese Abweichung erklärt sich einfach aus der Verwandtschaft beider Superoxyde zu einander, welche Substanzen unter den obwaltenden Umständen eine günstige Gelegenheit zur chemischen Vereinigung finden, in dem Augenblicke nämlich, wo das nascirende Mangansuperoxyd mit vorhandenem freiem Bleisuperoxyd in Berührung kommt. Das letztere, einmal mit Mangansuperoxyd chemisch vergesellschaftet, besitzt nicht mehr, wie das freie Bleisuperoxyd, das Vermögen, auf Manganoxydulsalzlösungen zersetzend einzuwirken, weshalb auch diese das gebundene Bleisuperoxyd nicht mehr aus unserem Doppelsuperoxyd zu entfernen vermögen.

Kaum werde ich zu sagen brauchen, dass Bleisuperoxyd, mit Mangansulfatlösung behandelt, Bleisulfat und Manganieisuperoxyd liefert.

Mangannitrat für $\text{NO}^4 + \text{MnO}^2$, Mangansulfat für $\text{SO}^2 + \text{MnO}^2$ haltend, nehme ich an, dass in den vorhin beschriebenen Reactionen PbO^2 ganz einfach an die Stelle von MnO^2 tritt, und also auch hierbei weder eine Desoxydation des Bleisuperoxyds, noch eine Oxydation des Manganoxyduls zu Superoxyd, sondern eine Umsetzung der näheren Bestandtheile der mit einander in Reaction gesetzten Verbindungen stattfindet. Das Manganchlorür, welches ich gemäß der ältern Theorie als muriumsaures Manganoxydul betrachte, lasse ich allerdings durch Bleisuper-

oxyd so zersetzt werden, dass die Säure des Salzes mit Bleioxyd und das zweite Sauerstoff-Atom des Bleisuperoxydes mit Manganoxydul zusammentritt.

7. Ozon mit den Lösungen der Eisen- oder Zinnoxydulsalze geschüttelt, wird augenblicklich zerstört unter Umwandlung der Oxydule in Oxyde. Ebenso das Bleisuperoxyd. Lösungen des salzsäuren, salpetersäuren und schwefelsäuren Eisenoxydules zerstören schon in der Kälte das Bleisuperoxyd sehr rasch unter Bildung von Blei- und basischen Eisenoxydsalzen. Aehnliche Reactionen bringen die gelösten Zinnoxydulsalze mit dem besagten Superoxyd hervor.

8. Der weisse, durch Vermischen luftfreier Lösungen des Kaliumeisencyanüres und schwefelsäuren Eisenoxyduls erhaltene, Niederschlag zerstört das Ozon augenblicklich, indem er sich bläut. Bleisuperoxyd wird durch den gleichen Niederschlag sofort zu Oxyd reducirt, ebenfalls unter Bläbung besagter Cyanverbindung.

Aus voranstehenden Angaben erhellt, dass Ozon und Bleisuperoxyd in ihrer Volta'schen und chemischen Wirkungsweise sich so ähnlich sind, als dies nur immer zwei verschiedene Substanzen seyn können, und sicherlich würde diese Aehnlichkeit noch schlagender ausfallen, wenn statt fest, das Bleisuperoxyd flüssig oder gasförmig wäre: es würde dann eben so rasch wie das Ozon die Farbstoffe zerstören, Metalle oxydiren u. s. w. In beiden Substanzen ist es in der That auch die gleiche Ursache, welche die besagten Volta'schen und chemischen Wirkungen hervorbringt, nämlich der im Bleisuperoxyd und Ozon enthaltene oxylisirte oder chemisch erregte Sauerstoff.

Indem aber das Ozon durch Volta'sches und chemisches Verhalten so eng an das Chlor, Brom und Jod sich anschliesst, wird auch das Bleisuperoxyd diesen für einfach und somit als sauerstofflos geltenden Körpern nahe gerückt. Und wirklich sind die Umstände, unter welchen das Bleisuperoxyd Volta'sch und chemisch thätig wird, sehr

ähnlich denen, unter welchen das Chlor u. s. w. die gleichen Wirkungen hervorbringt.

Wie oben angegeben, ist die Anwesenheit von Wasser erforderlich, damit das Bleisuperoxyd bei gewöhnlicher Temperatur die mit ihm in Berührung gesetzten Substanzen: Farbstoffe, Metalle u. s. w. bleiche oder oxydire. Das anwesende Wasser begünstigt diese Oxydationen oder erhöht das oxydirende Vermögen des Bleisuperoxyds offenbar durch sein Bestreben mit PbO zu einem Hydrat sich zu verbinden und das zweite Sauerstoffatom des Superoxydes abzutrennen. Kommt diese Substanz z. B. mit Blei und Wasser in Berührung, so tritt letzteres mit PbO zu Bleioxydhydrat zusammen und vereinigt sich das zweite Sauerstoffatom des Bleisuperoxydes mit einem Atom metallischen Bleies zu Bleioxyd, welches im Augenblick seiner Bildung ebenfalls mit Wasser zu Hydrat sich verbindet.

Wird die wässrige Lösung eines organischen Farbstoffes statt eines oxydirbaren Metalles mit Bleisuperoxyd in Berührung gebracht, so entsteht ebenfalls Bleioxydhydrat, während die Hälfte des in Superoxyd enthaltenen Sauerstoffes auf die oxydirbaren Bestandtheile des Pigmentes sich wirft und hiernach dieses zerstört. Wäre das Bleisuperoxyd bis jetzt noch nicht zerlegt und wie das Chlor für einen einfachen Körper gehalten worden, so würde man im Einklange mit der heutigen Chlortheorie die unter dem Einflusse des Wassers von dem Superoxyd hervorgebrachten Oxydationswirkungen dem Sauerstoff dieses Wassers zuschreiben und annehmen, daß dessen Wasserstoff mit dem vermeintlichen Element sich vereinige und diejenige Verbindung bilde, von der wir mit Bestimmtheit wissen, daß sie Bleioxydhydrat ist. Aber eben die genaue Kenntnis, welche wir von der chemischen Natur besagter Verbindung uns erworben haben, macht es auch für uns gewifs, daß der Sauerstoff des Wassers nichts mit der erwähnten Oxydation zu thun hat und dieselbe einzig und allein durch den Sauerstoff des Superoxydes unter dem

Einfluß der prädisponirenden Verwandtschaft des Wassers zum Bleioxyd bewerkstelligt wird.

Jeder Chemiker weiß, daß alle vom Chlor hervorgebrachten Oxydationswirkungen eben so genügend durch die Berthollet'sche als die Davy'sche Hypothese erklärt werden können; es ist Thatsache, daß Chlor, Ozon und Bleisuperoxyd Reihen Volta'scher und chemischer Wirkungen veranlassen, die sich einander vollkommen gleichen; auch ist wohl bekannt, daß Wasser, Kali, Natron u. s. w. die innigsten Sauerstoffverbindungen der ganzen Chemie sind, welche aber die herrschende Theorie jeden Augenblick zerstellt werden lassen müssen, um die oxydirenden Wirkungen des Chlors, als auf eine sekundäre Weise hervorgebracht, erklären zu können; endlich kann es nichts Unähnlicheres geben als die Reihen der Verbindungen, welche das Chlor und der Sauerstoff mit den gleichen Metallen bilden, während dagegen eine schlagende Aehnlichkeit besteht zwischen den sogenannten Chlormetallen und den ihnen entsprechenden Sauerstoffsalzen. Wie verschieden z. B. das Eisenoxydul vom Eisenchlorür, wie ähnlich das letztere dem schwefelsauren Eiseinoxidul! Man hat freilich versucht, die durch die Chlortheorie gewaltsam auseinander gerissenen Haloid- und Sauerstoffsalze dadurch wieder zu verknüpfen, daß man ein Heer von Verbindungen ersann, welche Chlor, Brom und Jod ähnlich, d. h. Salzbildner seyn sollten, wie z. B. das Oxysulphion, Oxynitron u. s. w.; noch ist es aber bis jetzt Niemandem gelungen, auch nur einen einzigen dieser ersonnenen Körper darzustellen, was seinen Grund wohl einfach darin haben dürfte, daß dieselben, ähnlich den sogenannten organischen Radicalen: Aethyl, Acetyl u. s. w., nur in den Köpfen der Chemiker nicht aber in der Wirklichkeit bestehen.

Da die heutige Chlortheorie, wie ihre unmittelbare Vorgängerin, nur auf Analogien sich stützt, so fragt es sich, auf welcher Seite die grösere Summe und das grösere Gewicht derselben liege. Ich trage keinen Augenblick Bedenken, sie auf Seite der ältern Hypothese zu stellen und

ziehe diese deshalb auch der Davy'schen vor. Nach meinem Dafürhalten hat man viel zu früh die Berthollet'sche Theorie verlassen und den Meinungen des englischen Chemikers ausschliesslich gehuldigt, welche Voreiligkeit schon aus dem einfachen Grunde zu beklagen ist, weil das längere Nebeneinanderbestehen von Rivaltheorien auf wissenschaftliche Forschungen in der Regel einen sehr wohlthätigen Einfluss ausübt. Solche Rivaltheorien veranlassen die vielseitigsten Untersuchungen eines und eben desselben Gegenstandes und führen zu den verschiedenartigsten Experimentationsweisen, dadurch aber nicht selten zur Ermittelung neuer und wichtiger Thatsachen, während bei der ausschliesslichen Herrschaft Einer Theorie Gedanken und Versuche immer in dem von ihr vorgeschriebenen Zauberkreis sich bewegen. Bei diesem Anlasse will ich nur an die schönen Ergebnisse erinnern, welche wir dem so lange geführten und immer noch nicht gänzlich beendigten Streite über die Natur des Lichtes und den Ursprung der Volta'schen Elektricität verdanken. Der Chemie, ich bin dessen überzeugt, hätte es grossen Nutzen gebracht, wäre Berthollet's Theorie länger als geschehen gegen die Davy'sche vertheidigt worden; die Wissenschaft würde hierdurch sicherlich um viele Thatsachen reicher geworden und wahrscheinlich auch um manche nutzlose Hypothese ärmer geblieben seyn.

Es lag aber etwas Verführerisches in einer Lehre, welche auf einmal alles ganz anders, als bis dahin geschehen, zu erklären vermochte und Thatsachen, welche als die unmittelbarsten Beweise für die Sauerstoffhaltigkeit des Chlores so lange Zeit gegolten hatten, gerade zu Gunsten der Einfachheit dieses Körpers geltend zu machen; es musste der veränderungsliebenden Einbildungskraft eine Theorie zugesagen, welche die der Zersetzung am stärksten widerstreben den Verbindungen, wie das Wasser, Kali und dergleichen auf das Geschwindeste und mit der größten Leichtigkeit zersetzt und deren Sauerstoff entweder frei werden oder

auf Substanzen sich werfen ließ, viel weniger oxydirbar als Kalium, Wasserstoff u. s. w.

Zwar fühlte die chemische Welt anfänglich geringe Lust, mit den Ideen Davy's sich zu befreunden; aber der Reiz der Neuheit und der große Ruf des britischen Naturforschers überwanden diese Abneigung. Vorerst wollte man gleichsam nur versuchsweise in den neuen Vorstellungskreis eintreten, freute sich dann aber bald, dass alles so vortrefflich und wider Erwarten nach der modernen Lehre erklärt werden konnte; man drückte die Augen gegen die Vorzüge der Berthollet'schen Ansicht zu, und ließ sich über den starken Widerspruch, in welchen die mehr geistreiche als wahrscheinliche Hypothese des Kalimentdeckers mit den augenfälligsten Analogien geriet, durch die willkürlichssten Annahmen über die chemische Natur der Säuren und Salze oder durch die Einführung neuer Worte für alte Dinge (Salzbildner, Halogenia u. s. w.) leicht beschwichtigen.

Der größte Chemiker des Jahrhunderts, das ganze Gewicht der Analogien fühlend, welche durch die Davy'schen Lehren so stark verletzt wurden, widerstand diesen längere Zeit und verwendete alle die reichen Hülfsmittel seines Genies, um die alte bedrohte Theorie aufrecht zu erhalten; aber auch er wurde endlich des Kampfes müde und gab merkwürdiger Weise die von ihm so lang und so hartnäckig vertheidigte Behauptung der Zusammengesetztheit des Chlors auf, weil ein wirklich zusammengesetzter Körper entdeckt wurde, der einige Ähnlichkeit mit der oxydirten Salzsäure hat. Und so ist es gekommen, dass heutigen Tages die Sauerstofflosigkeit des Chlors für eine so sicher ermittelte Wahrheit gilt, dass der Chemiker, welcher noch ein Wort zu Gunsten der älteren Ansicht im Ernst zu sagen wagte, sicherlich eben so mitleidig belächelt würde als derjenige, dem es einfiele, noch eine Lanze für das Phlogiston einlegen zu wollen.

Dieses Mitleidslächeln wird auch mir zu Theil werden, was mich aber wenig kümmert und keinen Falls davon ab-

halten wird, auch fernerhin der Berthollet'schen Theorie das Wort zu reden und unter ihrer Anleitung experimentelle Vergleichungen anzustellen zwischen den Volta'schen und chemischen Verhalten der sogenannten Superoxyde und einfachen Salzbildner; denn eine vieljährige Erfahrung hat mich überzeugt, dass für physikalische und chemische Forschungen dieser Boden höchst fruchtbar, obwohl viel weniger bearbeitet ist, als er es zu seyn verdiente.

Basel im Brachmonat 1849.

III. Das Quecksilber-Voltagometer; von M. H. Jacobi.

(Fünfte Reihe, zweite Abtheil. der galvanisch. und elektromagnet. Versuche des Hrn. Verf. Aus dem *Bullet. de la classe phys. math.* der Petersb. Acad. T. VIII.)

§. I.

Seitdem die bekannte Ohm'sche Formel von den bedeutendern Physikern überall angenommen worden, gehört das Messen der Leitungswiderstände zu einer der wichtigsten Operationen in der Galvanometrie, eine Operation die von nicht minderem Einflusse auf die Genauigkeit der zu erzielenden Resultate ist, als die Schärfe und Gesetzmässigkeit der zum Messen der Stromstärken angewandten Methoden. Man weiss, dass in letzterer Beziehung das wünschenswertheste und viel mehr erreicht ist, als der Standpunkt unseres Wissens von den galvanischen Erscheinungen, oder ihre Flüchtigkeit und Unbestimmtheit zu beanspruchen hätte. Thatsache ist es, dass die Uebereinstimmung zwischen den Beobachtungen und ihren nach dem Grundgesetze angestellten Berechnungen, mit der vermehrten Genauigkeit der Beobachtung und der Verminderung

der bekannten Fehlerquellen, nicht gleichen Schritt gehalten hat. Die Unterschiede die man findet, liegen gewöhnlich weit außerhalb der Gränze der Beobachtungsfehler. Indessen bleibt es immer unumgänglich die Genauigkeit der Beobachtung bis aufs Aeuferste zu treiben, denn wir erhalten hierdurch das alleinige Mittel, die Beobachtungsfehler von den sogenannten zufälligen Umständen zu trennen, und zu der scharf begränzten Aufgabe zu gelangen, eine Gesetzmässigkeit in der scheinbaren Zufälligkeit aufzusuchen. Ein anderer Vortheil der vermehrten Schärfe der Beobachtung ist der, das künftig nur solche Gesetze vor der Kritik zu bestehen haben werden, bei denen die Beobachtungen nicht über alles Maafs hinaus von der Hypothese abweichen. Ob selbst in der letzten Zeit dieser Bedingung überall Rechnung getragen worden ist, soll hier nicht weiter untersucht werden.

§. 2.

Als einen Beitrag zur Galvanometrie wünsche in den gegenwärtigen Aufsatzen über das *Quecksilber-Voltagometer* aufgenommen zu sehen. Ich habe dieses Instrument zwar schon seit mehreren Jahren im Gebrauche, wollte aber die Beschreibung desselben nicht früher publiciren, als bis ich mich vollkommen versichert hätte, dafs dieses Instrument im Laufe der Zeit keine Veränderungen erleidet.

§. 3.

Die Veranlassung zur Construction dieses neuen Instruments war die, dass die bisher angewandten Methoden zur Messung der Leitungswiderstände, mir keine solche Genauigkeit zu gewähren schienen, als die Schärfe, mit welcher gegenwärtig Stromesmessungen ausgeführt zu werden pflegen, sie fordert. Ich habe bereits in der *vierten Reihe der galvanischen und elektromagnetischen Versuche* Art. 75 auf mehrere Fehlerquellen aufmerksam gemacht, womit das im 10. Bande des *Bulletin scientifique* p. 285¹⁾ beschriebene Voltagometer und die damit angestellten Messungen behaf-

1) Ann. Bd. 54, S. 340 und Bd. 59, S. 145.

tet sind. Die wichtigste Fehlerquelle ist indessen, wie ich mich später überzeugt habe, die Unvollkommenheit der Berührung zwischen der Rolle und dem schraubenförmig aufgewundenen Drahte, wodurch eine Unsicherheit herbeigeführt wird, die sich um so fühlbarer macht, je geringer der Widerstand der ganzen Kette ist. Der Einfluß dieses zwischen gewissen Gränzen sich haltenden constanten Fehlers, verschwindet natürlich bei der Messung größerer Widerstände mehr und mehr, bei denen es denn auch gelingt, vermittelst dieses Voltagometers eine Genauigkeit von etwa 0,002 zu erreichen. Will man elektromotorische Kräfte, nach der von mir selbst früher angewandten Wheatstone'schen Methode durch das Voltagometer und eine Bussole messen, für welche das Gesetz der Intensitäten nicht bekannt ist, so ist besondere Vorsicht und Berücksichtigung des erwähnten Umstandes nöthig, weil bei diesen Messungen nur die Differenzen der Widerstände in Rechnung gebracht werden. Man gerath hierbei nicht selten in Widerspruch mit der anderweitigen Forderung, nur mit möglichst geschwächten Strömen zu operiren, um die elektromotorische Kraft einer Hydrokette in ihrer ursprünglichsten, vom elektrochemischen Processe unabhängigen Stärke zu erkennen.

§. 4.

Obgleich der vielfach beschriebene Wheatstone'sche Rheostat (Pogg. Ann. Bd. 62, S. 509) keine Contactrolle hat, wie unser Voltagometer, so ist er dennoch dem Nachtheile einer vollkommenen Berührung zwischen dem Drahte und dem Metallcylinder unterworfen, ein Nachtheil, der um so größer ist, je weniger man es wagen darf, den beide Parallelcylinder schraubenförmig umgebenden Draht, straff anzuspannen. Außerdem bietet die Construction dieses Instruments manche technische Schwierigkeiten, und das Arbeiten damit manche Unbequemlichkeiten dar, in deren Auseinandersetzung hier nicht eingegangen werden kann. Eine Prüfung des Instruments auf seine Genauigkeit ist, so

viel ich weifs, bis jetzt nicht vorgenommen worden. Meist hat man sich desselben nur als Regulator bedient, um die Constanz des Stromes zu erhalten, oder in solchen Fällen, wo es nicht erforderlich war, den Widerstand der Windungen des Rheostaten genau zu kennen. Die Messungen, welche Hr. Wheatstone selbst damit angestellt hat, machen keine Ansprüche auf Genauigkeit.

§. 5.

Der Poggendorff'sche Widerstandsmesser¹⁾ ist, was die Innigkeit der Berührung betrifft, vollkommner als die beiden vorher erwähnten Instrumente. Messungen des Widerstandes ein und derselben Drahlänge, die zu verschiedenen Zeiten angestellt worden waren und die mir Hr. Poggendorff brieflich mitgetheilt hat, lassen in Bezug auf ihre Uebereinstimmung nichts zu wünschen übrig. Indessen ist wohl das Arbeiten mit diesem Instrumente unbequem und die genaue Einstellung desselben zeitraubend. Ob durch das wiederholte Einklemmen des Drahtes zwischen den beweglichen Messingklammern nicht mit der Zeit seine Dimensionen, und somit die Werthe an einzelnen Stellen verändert werden, muss die Erfahrung lehren.

§. 6.

Das Quecksilber-Voltagometer, dessen Beschreibung ich hier mittheile, gewährt eine grosse Genauigkeit und ist den Nachtheilen der andern drei erwähnten Instrumente nicht unterworfen. Ich ging bei der Construction desselben von dem Gesichtspunkte aus, dass es eigentlich überflüssig ist, einem solchen Instrumente einen grossen Umfang zu geben, indem, wie ich schon früher gezeigt habe, man durchaus nicht vorweg annehmen darf, dass gleich lange Stücke eines und desselben Drahtes auch einen gleichen Widerstand besitzen. Eine sorgfältige Prüfung der einzelnen Theile und Entwerfung einer Correctionstabelle ist also unumgänglich nöthig, und eine solche Prüfung muss

so-

1) Ann. Bd. 52, S. 511.

sogar von Zeit zu Zeit wiederholt werden, um sich zu vergewissern, dass keine Veränderungen vorgefallen sind. Die berechneten wirklichen Werthe statt der geometrischen Längen in Rechnung zu bringen, ist allerdings eine Unbequemlichkeit, der man jedoch gewifs nur in sehr wenigen Fällen überhoben seyn dürfte. Mit dem *Quecksilber-Voltamometer* wird nun der Widerstand einer gewissen Anzahl Drahtlängen gemessen, die als Normalwiderstände dienen und die innerhalb des Umfanges des Instruments liegen. Durch Summation dieser auf das genaueste bestimmten Grössen erhält man dann das Maas für die grösseren Widerstände.

§. 7.

Die Fig. 17 und 18 der Tafel I. dieses Hefts geben die Front und Seitenansicht des Quecksilberamometers. Daselbe besteht aus zwei bis zum Rande mit Quecksilber gefüllten Glasröhren *ab* und *cd*, in welche zwei an einem Messingbügel *eg* befestigte Platindrähte *ef* und *gh*, vermöge einer Schraube *ik*, mehr oder weniger tief eingesenkt werden können. Die Schraube, welche ein dreifaches Gewinde von ungefähr $\frac{3}{20}$ " Steigung hat, ruht unten auf einer Spitz, ist aber von einem Halsbande umgeben und wird durch eine Kurbel *l* in Bewegung gesetzt. Mit dem Messingbügel *eg* ist die bewegliche Schraubenmutter *p* und eine mit einem Vernier oder Zeiger versehene federnde Hülse *q* verbunden, welche längs der eingetheilten Scale *rs* auf- und niedergleitet.

§. 8.

Da bei der Zusammensetzung dieses Instruments Scalen und Schrauben, die früher zu andern Zwecken gebraucht worden waren, angewandt sind, so haben diese Theile nicht die zwecknäbstigste Einrichtung und einige Mängel, die sich indessen in der Folge leicht beseitigen lassen. Die Scale selbst ist in $\frac{1}{10}$ engl. Zoll eingetheilt und der Schieber hat keinen Vernier, sondern nur einen feinen Zeiger, so dass

ein Zehntel dieser Eintheilung also $\frac{1}{10}$ Zoll geschätzt werden müssen, wozu es übrigens nicht einmal eines besonders geübten Beobachters bedarf. Hier würden also bekannte mikrometrische Einrichtungen Anwendung finden können, um, was die geometrische Maafsstimmung betrifft, jede gewünschte Genauigkeit zu erreichen. Die Bestimmung der Leitungswiderstände indessen ist schon bei den gegenwärtigen Einrichtungen so genau, als es das Bedürfnis der Galvanometrie erheischt.

§. 9.

In die obere Oeffnung der Quecksilberröhren tauchen zwei Platindrähte t , t , welche mit den beiden dicken Kupferdrähten u , u , die bis zu den Klemmschrauben v , v , herunterreichen, verbunden sind. Durch diese Klemmschrauben wird das System von veränderlicher Länge $fegh$ in den übrigen Theil der Kette eingeschaltet; ww sind messingene Hülsen, die zum Schutze der Glasröhren dienen. Auf demselben Gestelle sind zwei solcher *Quecksilber-Voltlagometer* angebracht, was viel Bequemlichkeit darbietet, indem zu manchen Untersuchungen doppelte Exemplare dieses Instruments erforderlich sind.

§. 10.

Der angewandte Platindräht ist $0'',0355$ dick und die Glasröhren haben $0'',35$ im Durchmesser. Für jeden Zoll Platindräht also, der aus dem Quecksilber gehoben wird, sinkt das Niveau desselben nahe zu um $0'',01$. Da aber zugleich hierdurch der Zuleitungsdräht t von Quecksilber entblößt wird, so ist für jeden Zoll, der an der Scale abgelesen wird, die wirkliche Länge des Platindrähts = $1'',02$. Diese Correction muß daher überall angebracht werden, wo sie nöthig ist, d. h. da, wo absolute Maafsstimmungen gemacht werden sollen. Sind aber alle Widerstände, die man in Rechnung bringt, mit diesem *Quecksilber-Voltlagometer* verglichen, so kann man sich dieser Correction überheben, weil dieselbe eigentlich nur die Bedeutung hätte,

als ob der Platindraht statt des Widerstandes 1 den Widerstand 1,02 besäße. Im Uebrigen lässt sich der Einfluss, den der Stand des Quecksilbers hat, auf ein Minimum reduciren, wenn man dem oberen Theile der Glasröhre eine beträchtliche Erweiterung giebt.

§. 11.

Da der Platindraht nicht dick genug ist, um eine gehörige Steifigkeit zu besitzen, so sind die Glasröhren oben mit einem dünnen Elfenbeinplättchen bedeckt, welches eine Oeffnung hat, durch welche der Draht hindurch geht, und welches so gewissermaßen als Führung dient.

§. 12.

Das Quecksilber, dessen ich mich in diesem Apparate bediente, war nach der Methode des Hrn. Ulex (*Mittheilungen aus den Verhandlungen der naturwissenschaftlichen Gesellschaft in Hamburg.* 1848 p. 74) durch Eisenchlorid gereinigt worden. Diese Methode ist sehr zu empfehlen, denn obgleich dieses Quecksilber schon Jahre lang im Gebrauch ist, so ist es doch immer an der Oberfläche vollkommen spiegelblank geblieben, ohne sich mit einem Häutchen bedeckt zu haben. Eine öftere Reinigung des Platindrahts von dem darauf haftenden Staube ist indessen nötig, wozu ich mich gewöhnlich der Zinnasche bediene. Ich befürchtete anfänglich, das Quecksilber könne durch die Länge der Zeit eine amalgamirende Einwirkung auf das Platin ausüben. Die Uebereinstimmung der zu verschiedenen Zeiten wiederholten Messungen, so wie das Aussehen des Platindrahts zeigen, dass diese Befürchtung ohne Grund war.

§. 13.

Fragt man nun nach der zweckmässigen Art und Weise, wie Leitungswiderstände zu messen seyen, so ist die Wahl unter den drei verschiedenen Methoden, die sich uns darbieten, allerdings nicht gleichgültig und von Bedingungen

abhängig, die hier umständlicher zu discutiren Gelegenheit genommen wird. Vor allen Dingen aber müssen wir bemerken, wie es von der größten Wichtigkeit ist, bei diesen Messungen immer nur möglichst schwache Ströme anzuwenden, um eine Erwärmung der Drähte zu vermeiden, die nicht nur zu einer bedeutenden Veränderung des Leitungswiderstandes, sondern auch zur Erzeugung von thermoelektrischen Strömen an den Verbindungsstellen, wo verschiedene Metalle in Contact kommen, Veranlassung geben würde. Ein sonderbarer Fall kommt bei den Messungen vor, die vermittelst der Art. 78 (*Bulletin T. IV. No. 2 u. 3*) beschriebenen Differentialbussole angestellt werden. Sind nämlich die Paralleldrähte des Multiplicators und die darin eingeschalteten Widerstände genau aequilibriert, so bleibt bekanntlich die Nadel auch unter Einwirkung des getheilten galvanischen Stroms im magnetischen Meridiane stehen, auch behält sie diese Lage, wenn die Kette geöffnet wird. Sobald man aber die Kette wieder schließt, tritt nicht immer, aber sehr häufig, ein anfänglicher Ausschlag der Nadel ein, der mitunter 12' bis 15' beträgt, der aber nicht hindert, dass die Nadel nach einigen Schwingungen in ihre Gleichgewichtslage wieder zurückkehrt. Besonders stark scheint dieser Ausschlag zu seyn, wenn die aequilibrierten Drähte in ihrer Qualität oder in ihren Dimensionen sehr verschieden sind, auch wird er viel bedeutender, wenn man die Multiplicatordrähte hintereinander verbindet und die Kirchhoff'sche oder Wheatstone'sche Drahtcombination, auf die wir später zurückkommen werden, einschaltet, um die Nadel im magnetischen Meridiane festzuhalten. Obgleich ich mir vorbehalte, diese Erscheinung in der Folge näher zu studiren, so scheint es mir doch, sie jetzt schon durch thermische Einflüsse erklären zu können. Die Erwärmung der Drähte nämlich, so gering wie sie auch sey, bringt immer eine Veränderung ihres Leitungswiderstandes hervor, von der es wahrscheinlich ist, dass sie bei, in Dimensionen oder Qualität verschiedenen Drähten, wenn sie auch gleichen Widerstand

besitzen, zur Erreichung ihres Maximums auch eines verschiedenen Zeitverlaufs bedarf. Thermoelektrische Ströme scheinen hierbei nicht wirksam zu seyn, weil sich sonst, auch beim Oeffnen der Kette, eine Ablenkung zeigen müfste, was aber nicht der Fall ist.

§. 14.

Es muß ferner bemerkt werden, daß nicht alle galvanometrischen Bussolen zum Messen der Widerstände geeignet sind. Empfindlichkeit und die genaue Ablesung des Standes der Nadel sind die wesentlichen Bedingungen, die sie zu erfüllen haben. Die gewöhnlichen Bussolen, und unter ihnen die Nervander'sche Tangentenbussole, gestatten den Stand der Nadel nur bis auf 2' genau abzulesen; außerdem sind diese letztern Instrumente deshalb nur für starke Ströme brauchbar, weil die Multiplikatorrolle sehr weit von der Nadel abstehen muß, wenn das Gesetz der Tangenten noch gültig seyn soll. Wir werden im Folgenden die Genauigkeit der Tangentenbussole zu discutiren Gelegenheit haben. Bei der von mir gebrauchten Differentialbussole aber wird der Stand der Nadel durch vor treffliche Mikroskope beobachtet, so daß man im Stande ist, bei gehöriger Beleuchtung Abweichungen von 4" bis 5" wahrzunehmen, wenn man den Durchschnitt des Fadenkreuzes auf einen Theilstrich der an der Nadel befestigten Theilung eingestellt hat.

§. 15.

Die gewöhnliche Methode, den Leitungswiderstand eines Drahtes zu messen, ist nun bekanntlich die: daß man den Draht in die Kette einschaltet, den Stand der Nadel beobachtet, dann den Draht wieder entfernt, das Voltmeter dafür substituiert und so lange dreht, bis die Nadel auf den früheren Theilstrich wieder einspielt. Dafs diese Operationen mit Bequemlichkeit und Schnelligkeit ausgeführt werden können, dazu wird jeder Physiker leicht die zweckmäfsigste Einrichtung zu treffen wissen. Gewöhnlich wird

dann noch eine dritte Beobachtung gemacht, um sich von der Unveränderlichkeit der Batterie zu überzeugen, indem die Nadel wieder einspielen muss, wenn man statt des Agometers nun den Draht wieder einschaltet. Man sieht zunächst, dass man hier mit der Veränderlichkeit des Stromes zu kämpfen hat, die um so bedeutender ist, aus je mehr Elementen die Batterie besteht. Auch treten oft, selbst während der Beobachtung, Schwankungen oder Veränderungen der absoluten Declination ein, die zu fehlerhaften Resultaten Veranlassung geben können. Nur die Beobachtungen sind eigentlich gültig, bei denen auch die terresterische Declination vor und nach der Beobachtung unverändert geblieben ist. Nicht selten mögen Irrthümer dadurch vorgekommen seyn, dass die Veränderung der Declination und die Schwankungen der Stromstärke sich gegenseitig compensirten.

§. 16.

Nennen wir die elektromotorische Kraft der Batterie $2E$, ihren Widerstand r , den Widerstand des Multiplicators $2m$ und den des zu messenden Drahtes x , so haben wir, wenn α die Abweichung vom magnetischen Meridian ist,

$$\text{I.} \quad \frac{2E}{r+2m+x} = \varphi(\alpha),$$

wo wir der Einfachheit wegen, $\varphi(\alpha) = \operatorname{tg} \alpha$ setzen wollen, indem wir annehmen, der Multipliator habe eine solche Einrichtung, dass dieses Gesetz nahe zu stattfinde. Differentirt man die obige Formel, so erhält man

$$\text{II.} \quad \frac{-2E \cos \alpha^2 \Delta x}{(r+2m+x)^2} = \Delta \alpha.$$

$\Delta \alpha$ drückt hier den Beobachtungsfehler im Ablesen des Winkels aus, welcher z. B. bei meiner Bussole $= \operatorname{arc}(5')$ und bei der Nervander'schen Tangentenbussole $= \operatorname{arc}(2')$ wäre. Soll nun der Fehler der Messung oder Δx ein Minimum werden, so muss

$$\frac{2E \cos \alpha^2}{(r+2m+x)^2} = \frac{2E}{4E^2 + (r+2m+x)^2}$$

ein Maximum seyn, was der Fall ist, wenn $2E = r+2m+x$ oder wenn $\tan \alpha = 1$. Der Fehler der Messung, der durch die Unsicherheit beim Ablesen des Winkels entsteht, wird also ein Minimum seyn, wenn man die Widerstände mit einer Stromstärke misst, die einer Ablenkung von 45° entspricht. Der leichtern Uebersicht wegen kann man die Formel II. in die folgende transformiren.

$$\text{III. } \Delta x = \Delta \alpha \left(2E + \frac{(r+2m+x)^2}{2E} \right) = \frac{\Delta \alpha 4E}{1 - \cos 2\alpha},$$

wobei das $-$ -Zeichen, womit Δx behaftet ist, außer Acht gelassen ist, weil dasselbe nur die Bedeutung hat, dass, wenn die Winkel wachsen sollen, x abnehmen muss. Das Minimum des Fehlers ist daher $(\Delta x) \text{ min.} = 4E \Delta \alpha$ oder wenn $\Delta \alpha = 2^\circ$, $(\Delta x) \text{ min.} = 4E 0,00058$. Für die Tangentenbusssole z. B., deren sich Hr. Lenz bei seinen Arbeiten bedient, ist nach dessen Angaben (*Bullet. de la cl. phys.-mathém. T. I. p. 228*) die elektromotorische Kraft eines Daniell'schen Elementes also $2E = 47,16 \cdot \tan 1^\circ = 0,8$, der Widerstand desselben ungefähr 0,5 und der Widerstand des Multiplicators nebst Zuleitungsdrähten oder $2m = 3,3$. Es würden daher etwa 11 Elemente nötig seyn, um, ohne irgend einen fremdartigen Widerstand eingeschaltet zu haben, eine Ablenkung der Nadel von 45° hervorzubringen; ja es wären sogar 111 Elemente nötig, wenn man mit diesem Instrumente einen Widerstand von nur 30 Agometerwindungen mit dem Minimo des möglichen Fehlers messen wollte. Man sieht leicht ein, dass, was man einerseits an theoretischer Genauigkeit gewinnen würde, bei weitem durch die oben erwähnten Nachtheile aufgewogen wird, welche die Erwärmung der Drähte mit sich führt. Das Maximum des möglichen Fehlers wäre in obigem Falle 0,103 Agometerwindungen. Statt der 111 Elemente ist es gewiss zweckmäfsiger, nur 4 anzuwenden. Man erhält alsdann, wenn man in die Formel III. die obigen Elemente

substituirt und $2E=3,2$, $2m=3,3$, $r=2$ und $x=30$ setzt, $\Delta x=0,23$ oder einen Fehler von etwa 0,8 Proc. Aber dennoch ist es mit Rücksicht auf die noch völlig unbekannten Erwärmungscoefficienten gewiss vorzuziehen, zu solcher Messung nur 1 Element anzuwenden, obgleich in diesem Falle $\Delta x=0,85$ oder die Unsicherheit der Messung bei nahe 3 Proc. betrüge. Ich habe diesen Gegenstand umständlicher erörtern wollen, weil es von Interesse ist, die Fehlergränze, wenn auch nur in dieser bestimmten Beziehung, kennen zu lernen. Bemerken will ich übrigens, dass, da bei diesen Messungen die Nadel gewöhnlich auf einen bestimmten Theilstrich eingestellt wird, der Fehler der Beobachtung oder α nur zu $1'$ oder höchstens zu $1,5$ angenommen werden kann; auch vermindert sich bekanntlich $\Delta\alpha$ und mithin auch Δx durch die Wiederholung der Beobachtung, im Verhältnis von $\frac{\Delta\alpha}{\sqrt{n}}$, wenn n die Anzahl der Beobachtungen ist. Fände man nun z. B., dass bei n Wiederholungen der Beobachtung, der wahrscheinliche Fehler des Mittels, die Fehlergränze, welche $= \frac{\Delta x}{\sqrt{n}}$, überschreite, so hätte man alsdann unstreitig das Recht, auf das Daseyn anderer Fehlerquellen zu schliessen.

§. 17.

Eine zweite Methode zur Messung der Leitungswiderstände ist die *Differentialmethode*. Wir nehmen hierbei an, das Instrument, das wir im vorigen Art. vorausgesetzt haben, werde auch hier gebraucht; mit der alleinigen Veränderung, dass die beiden neben einander gewickelten Drähte, welche den Multipliator bilden, dort hintereinander und in derselben Richtung, hier aber neben einander und in entgegengesetzter Richtung verbunden werden. Sind die Widerstände in beiden Verzweigungen gleich, so wird die Nadel im magnetischen Meridian verbleiben, und dieses Gleichgewicht wird von der Veränderlichkeit der Batterie nicht afficirt. Gesetzt nun, in dem einen Zweige des Mul-

tiplicators wäre der Widerstand x , in dem andern der Widerstand $x + \Delta x_1$ eingeschaltet, so erhielte man mit Beibehaltung der früheren Bezeichnungen, nach den bekannten Formeln

$$\text{IV. } \frac{E \Delta x_1}{(2r+m+x)(m+x)} = \Delta \alpha. \quad \text{Oder}$$

$$\text{V. } \Delta x_1 = \frac{\Delta \alpha (2r+m+x)(m+x)}{E},$$

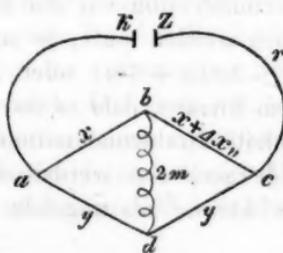
wobei Δx_1 als verschwindend klein gegen die übrigen Widerstände, die in der Kette befindlich sind, angenommen ist. Vergleichen wir nun die Differentialmethode mit der gewöhnlichen, so erhält man

$$\text{VI. } 2\Delta x(2r+m+x)(m+x) = \Delta x_1 [4E^2 + (r+2m+x)^2],$$

woraus sich ergiebt, dass, abgesehen von den bereits erwähnten Nebenumständen, die Differentialmethode vor der gewöhnlichen nur so lange den Vorzug verdient, als $\Delta x > \Delta x_1$, oder als $4E^2 + r^2 + 2m^2 > x^2 + 2rx$ ist. Man ersieht zugleich hieraus, dass in dem Maasse: als man dem Multiplikator eine grössere Anzahl Windungen giebt, wodurch E , und bei gleicher Form des Multiplikators auch m vergrössert wird, der Vorzug der Differentialbussole einen weitern Umsang erhält.

§. 18.

Bei der *dritten* Methode endlich wird die Nadel ebenfalls im magnetischen Meridiane beobachtet, die Zweige des Multiplikators sind aber hier wieder hintereinander verbunden, und die Theilung des Stromes geschieht durch die hier abgebildete Wheatstone'sche oder Kirchhoff'sche Drahtcombination, deren Theorie ich übrigens als bekannt voraussetze.



Substituirt man die hier bezeichneten Werthe in die von Hrn. Poggendorff (Ann. Bd. 67, S. 276) gegebenen Formeln No. 9 und No. 15, so erhält man, unter der Voraussetzung, dass Δx_u gegen x verschwindend klein sey,

$$\text{VII. } \frac{2Ey\Delta x_u}{(rx+ry+2xy)(x+y+4m)} = \Delta \alpha = i_0.$$

Da y eine ganz willkürliche Gröfse ist, so fragt sich, wie der Leitungswiderstand dieser Drahtzweige beschaffen seyn müsse, damit diese Combination das Maximum der Empfindlichkeit gewähre, was der Fall seyn wird, wenn

$$\frac{y}{(rx+ry+2xy)(x+y+4m)} = \text{Maximum}$$

oder wenn

$$\text{VIII. } y^2 = \frac{rx(x+4m)}{r+2x}.$$

Man ersieht hieraus, dass y um so kleiner ist, je kleiner r ist, oder eine je grösere Oberfläche man der Batterie giebt. Da man aber dieses sowohl als den Leitungswiderstand von y ganz in seiner Gewalt hat, so kann man $y=r$ und beide verschwindend klein gegen x annehmen, wodurch sich die Formel VII ohne einen bedeutenden Fehler zu begehen vereinfacht und in

$$\text{IX. } \frac{2E\Delta x_u}{3x(x+4m)} = \Delta \alpha$$

verwandelt. Vergleicht man nun diese Methode mit der Differentialmethode, so erhält man die Gleichung

$$\text{X. } \frac{2\Delta x_u}{3x(x+4m)} = \frac{\Delta x_i}{(m+x)^2},$$

wonach der Drahtcombination vor der Differentialmethode der Vorzug gegeben werden muss, je nachdem $\Delta x_i > \Delta x_u$ oder $2(m+x)^2 > 3x(x+4m)$ oder $2m^2 > x^2 + 8mx$. Es ergiebt sich also hieraus, dass es nur so lange vortheilhaft ist, die erwähnte Drahtcombination anzuwenden, als Leitungswiderstände gemessen werden sollen, die kleiner als $\frac{1}{4}m$ sind, oder kleiner als ungefähr $\frac{1}{8}$ des Widerstan-

des, den der Multiplikator darbietet, wenn die beiden Zweige desselben hintereinander verbunden sind.

§. 19.

Der bessern Uebersicht wegen will ich hier die Resultate der vorhergegangenen Untersuchungen zusammenstellen, wonach

I. für die gewöhnliche Methode

$$\Delta x = \left(\frac{4E^2 + (r+2m+x)^2}{2E} \right) \Delta \alpha,$$

II. für die Differential-Methode

$$\Delta x_1 = \frac{(2r+m+x)(m+x)}{E} \Delta \alpha,$$

III. bei Anwendung der Drahtcombination

$$\Delta x_u = \frac{(rx+ry+2xy)(x+y+4m)}{2Ey} \Delta \alpha,$$

wo Δx das von der Genauigkeit der Beobachtung $\Delta \alpha$ abhängige Maximum des möglichen Fehlers in der Bestimmung der Leitungswiderstände bedeutet. y ist, wie gesagt, zwar eine willkürliche Größe, die, wenn man sich nur eines galvanischen Elementes von großer Oberfläche bedient, meist als verschwindend klein in Rechnung gebracht werden kann, bei der es aber doch unter Umständen erforderlich seyn wird, sie der oben gegebenen Formel (VIII) entsprechend einzurichten.

§. 20.

Da, wie wir schon oben erwähnt haben, die gewöhnliche Methode an den Uebelständen leidet, welche eine, wenn auch nur geringe Veränderlichkeit der Kette mit sich führt, außerdem aber bei der Beobachtung im Meridiane, ohne besonders große constructive Schwierigkeiten, eine ungleich größere Schärfe durch feststehende Mikroskope erlangt werden kann, so ist eigentlich nur die Rede davon, unter den beiden letzterwähnten Methoden die zweckmäßigste Wahl zu treffen. Wir haben schon oben gese-

hen, dass die *Differentialmethode* in Bezug auf die Grösse der zu messenden Leitungswiderstände einen viel gröfsern Umfang hat, als die *Drahtcombination*. Aber man hat es der *Differentialmethode* zum Vorwurfe gemacht, dass sie nur unter der Bedingung genaue Resultate giebt, wenn die beiden Paralleldrähte vollkommen symetrisch angeordnet sind. Die Erfüllung dieser Bedingung hat allerdings grosse Schwierigkeiten und hängt gewissermaßen vom Zufalle ab. In der That habe ich schon früher (Art. 79) erwähnt, dass meine Differentialbussole einen kleinen Ausschlag giebt, wenn die beiden Paralleldrähte in entgegengesetzter Richtung fortlaufend mit einander verbunden werden. Indessen wird dieser Fehler vollständig beseitigt, wenn man sich der a. a. O. beschriebenen Methode bedient, welche die *Borda'sche* genannt werden kann, obgleich der Erfinder sie nur auf Wägungen angewandt hat. Diese Methode erfordert bekanntlich zwei Beobachtungen statt einer, und in unserm Falle ein doppeltes Voltagometer. Wenn indessen eine Reihe von Widerständen gemessen werden soll, die wenig von einander abweichen, so kann man sich das Verfahren auf folgende Weise so erleichtern, dass es nicht nöthig ist, in derselben Reihe mehr als eine Messung zweimal zu wiederholen. In den Paralleldraht I. schaltet man nämlich ein Voltagometer und einen Draht R ein, dessen Widerstand wo möglich der grösste in der zu messenden Reihe sey; in den Paralleldraht II. aber ein anderes Agometer, das so lange gedreht wird, bis die Nadel wieder einspielt, und das gewissermaßen als constantes Gegengewicht dient. Entfernt man nun R und stellt durch Drehen des ersten Voltagometers, z. B. bis auf x , das Gleichgewicht wieder her, so hat man genau $R = x$. Hier waren also zwei Beobachtungen nöthig. Dreht man nun das erste Agometer auf seinen Nullpunkt wieder zurück und schaltet nach und nach die Widerstände R, R_u, R_{uu} u. s. w. ein, so wird man, zur Herstellung des Gleichgewichts, das Agometer nur um geringe Quantitäten A, A_u, A_{uu} u. s. w. zu drehen brauchen. Man erhält demnach schon durch eine

Beobachtung $R_i + A_i = x$ und $R_i = x - A_i$, $R_u = x - A_u$,
 $R_m = x - A_m$ u. s. w.

§. 21.

Indessen hat es auch keine Schwierigkeit, für den Fehler des Multiplicators die Correction k zu finden. Misst man nämlich einen Widerstand x erst in dem einen Paralleldrahte, dann in dem andern, so erhält man die Gleichungen

$$\begin{aligned} p &= kx \text{ und} \\ x &= kq \end{aligned}$$

und daraus $x = \sqrt{pq}$ und $k = \sqrt{\frac{p}{q}}$ wo p und q die respectiven Angaben des Agometers sind. Oder man misst den Widerstand x erst nach der Borda'schen Methode und dann so, dass man ihn in einen Zweig und das Voltamometer in den andern Zweig des Multiplicators einschaltet, wodurch man sogleich $k = \frac{p}{x}$ oder $k = \frac{z}{q}$ erhält. Man wird natürlich diesen Coefficienten k nicht bloß aus einer Messung bestimmen, sondern aus mehreren und nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnen. Ein Beispiel dieser Bestimmung ist §. 26. Tabelle III. gegeben.

§. 22.

Ganz dasselbe Verhältniss nun findet auch bei Anwendung der Drahtcombination statt. An die Stelle des Fehlers im Multiplicator tritt hier die Ungleichheit im Widerstände der durch η bezeichneten Zweigdrähte ad und dc , die, ungeachtet einer möglichsten Gleichheit der Dimensionen beider Drähte, um so weniger außer Acht gelassen werden darf, als es schwieriger ist, diese Widerstände ihrer Kleinheit wegen mit der nötigen Genauigkeit auf directe Weise zu bestimmen. Man wird demnach auch hier seine Zuflucht zu der Borda'schen Methode und ihren Erleichterungen nehmen müssen, oder durch eine Anzahl Beobachtungen das Verhältniss $\frac{ad}{dc} = \sqrt{\frac{p}{q}}$, wie früher, ein für

allelmal bestimmen müssen. Wir sehen also hieraus, dass auch in Bezug auf eine gröfsere Einfachheit die *Drahtcombination* keine Vorzüge vor der *Differentialmethode* darbietet.

§. 23.

Die *Drahtcombination* indessen bietet den unschätzbaranen Vortheil dar, durch beliebige Abänderung des Verhältnisses $\frac{ad}{dc}$ extreme Widerstände oder solche messen zu können, die, ihrer Kleinheit wegen, innerhalb der Beobachtungsgränze liegen, oder die so groß sind, dass sie die gemessenen Widerstände, die man zu seiner Disposition hat und die zur Vergleichung dienen, überschreiten. Es ist nünlich einleuchtend, dass, wenn man eine Bestimmung nach der Borda'schen Methode machen will, man immer zweier, dem zu messenden Drahte aequivalenter Drahtlängen bedarf, wovon die eine bekannt und in den gewählten Einheiten ausgedrückt seyn muss. Dagegen versteht es sich, dass bei einer grossen Differenz der Drähte *ad* und *dc* ihr Verhältniss auch aus einer desto gröfsen Anzahl Messungen abgeleitet werden muss. Ein Beispiel in Bezug auf die Messung kleiner Widerstände habe ich selbst schon früher gegeben (*Galv. u. electrom. Versuche, 2. Reihe, 1. Abth., Art. 22, Bull. scient. T. V, No. 6*)¹).

§. 24.

Bei gewöhnlichen Galvanometern würde es schwierig seyn, sich die eben erwähnte Bequemlichkeit zu verschaffen, man müfste denn den Multiplikator aus einer grossen Anzahl Drahtverzweigungen bestehen lassen und diese dem Bedürfnisse gemäfs combiniren. Ich befinde mich indessen schon seit längerer Zeit im Besitze eines Spiegelinstruments, zu dessen Aufstellung und Prüfung ich aber bis jetzt noch keine Gelegenheit hatte. Dasselbe besitzt zwei Multiplikatorrollen, die unabhängig von einander sind und die leicht in verschiedene Entfernungen von der Bussole geschoben

¹) Ann. Bd. 69, S. 182.

werden können. Indem die Einwirkung der Multipliatorrollen auf die Nadel, je nach der Entfernung derselben vom Aufhängepunkt, verschieden ausfällt, erhält dieses Instrument, wenn man damit Bestimmungen nach der Differentialmethode macht, den zuletzt erwähnten Vortheil der Drahtcombination.

§. 25.

Ich habe schon oben Art. 146 erwähnt, daß ich es für unzweckmäßig halte, dem Voltameter einen großen Umfang zu geben. Die Länge der Quecksilberröhren ist daher auf 9" beschränkt worden, so daß der ganze Umfang des Instruments nur bis zum Widerstande eines Platindrahtes von 18" Länge und 0",0355 Durchmesser reicht. Auf einer solchen Länge haben Versuche eine vollkommene Gleichförmigkeit des Drahtes ergeben, so daß die Widerstände den Drahtlängen proportional sind. Als Einheit ist daher 1" des erwähnten Platindrahtes angenommen. Mit Hilfe dieses Quecksilberameters ist nun das erste System von 11 Helfsdrähten bestimmt, die vorher so abgemessen waren, daß der Widerstand jedes derselben ungefähr 16" Platindraht aequivalent war. Ein zweites, drittes und vierthes System besteht jedes ebenfalls aus 11 Drähten, von denen jeder respective ungefähr 160, 1600 und 16000 Einheiten Widerstand besitzt, so daß eins dieser Systeme immer durch Hilfe des vorhergehenden bestimmt werden kann. Der ganze disponibile Widerstand wird demnach, wenn die Messungen der beiden letzten Systeme gemacht seyn werden, ungefähr 195,000 Zoll Platindraht der angegebenen Dicke oder 391,000 Fuß Kupferdraht von 0",0643 Durchmesser aequivalent seyn. Die zu diesen Widerstandssystemen angewandten Drähte bestehen aus Neusilber, sind doppelt mit Baumwolle besponnen, nachher durch geschnolzenes Wachs gezogen und auf kleine Rollen aufgewickelt, die hernach in einem gemeinschaftlichen Kasten befestigt und mit Gambe'y'schem Kitt vergossen sind. Die Enden der Drähte sind an Platten befestigt, welche

mit Klemmschrauben versehen sind, um die nöthigen Verbindungen herzustellen. Ich habe keine Zeichnung der von mir getroffenen Anordnung gegeben, weil solche Einrichtungen den verschiedenen Bedürfnissen gemäfs auf mannigfaltige Weise abgeändert werden können.

§. 26.

Zum Schlusse erlaube ich mir, mehrere zu verschiedenen Zeiten gemachte Beobachtungsreihen mitzutheilen, um danach den Grad der Genauigkeit der mit dem *Quecksilber-Voltagometer* angestellten Messungen beurtheilen zu können. In den Tabellen I. und II. sind die zu den beiden ersten (§. 25) Widerstandssystemen gehörigen Leitungswiderstände zusammengestellt; in der Tabelle III. ist aus zwei Reihen Messungen des zweiten Widerstandssystems der Correctionscoëfficient für den Multiplikator (§. 21), nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet.

Tabelle I.

Nummer der Drahtrolle.	I. Reihe, angestellt am 6. Au- gust 1846.	II. Reihe, angestellt am 31. März 1847.	III. Reihe, angestellt am 9. Ok- tober 1847.	IV. Reihe, angestellt am 9. No- vember 1848.	Mittel aus den 4 Reihen.
1	15,93	15,93	15,92	15,94	15,9300
2	15,82	15,80	15,79	15,78	15,7975
3	15,65	15,63	15,61	15,60	15,6225
4	15,90	15,91	15,89	15,89	15,8975
5	15,83	15,82	15,84	15,82	15,8275
6	16,09	16,10	16,08	16,08	16,0875
7	15,91	15,93	15,94	15,92	15,9250
8	16,03	16,02	16,02	16,00	16,0175
9	15,48	15,43	15,48	15,42	15,4525
10	15,79	15,76	15,76	15,73	15,7600
11	15,89	15,85	15,83	15,84	15,8525
Summe	174,32	174,18	174,16	174,02	174,17

Ta-

Tabelle II.

Nummer der Drähte.	I. Reihe, angestellt am 31. März 1847.	II. Reihe, angestellt am 11. Okt. 1848.	III. Reihe, angestellt am 31. Dec. 1848.	Mittel aus den drei Reihen.
12	159,72	159,59	159,54	159,62
13	159,01	150,00	158,97	158,99
14	156,32	156,30	156,28	156,30
15	158,13	158,18	158,17	158,16
16	159,30	159,28	159,33	159,30
17	157,36	157,41	157,37	157,38
18	157,52	157,58	157,57	157,56
19	156,29	156,33	156,34	156,32
20	158,41	158,41	158,42	158,41
21	158,65	158,77	158,76	158,73
22	158,25	158,30	158,35	158,30
Summe	1738,96	1739,15	1739,10	1739,07

Tabelle III.

Nummer der Drähte.	Nach der Borda'schen Methode. x .	Durch einfache Mesung. p .	Berechnung: $x' = 0,99900533 p$.	Differenz. $x - x'$.
12	159,54	159,88	159,53	+ 0,01
13	158,97	159,34	158,99	- 0,02
14	156,28	156,59	156,25	+ 0,03
15	158,17	158,49	158,15	+ 0,02
16	159,33	159,64	159,33	+ 0,00
17	157,37	157,69	157,35	+ 0,02
18	157,57	157,91	157,57	+ 0,00
19	156,34	156,69	156,35	- 0,01
20	158,42	158,79	158,44	- 0,02
21	158,76	159,12	158,44	- 0,01
22	158,35	158,71	158,36	- 0,01

Hierbei will ich bemerken, dass alle Messungen der Tabelle I. und II. mit der öfters erwähnten Differentialbussole, nach der sogenannten Borda'schen Methode angestellt worden sind. Nur bei der vierten Reihe der Tabelle I. wurden beide Multiplicatordrähte hinter einander verbunden und die *Drahtcombination* eingeschaltet, um die Nadel im magnetischen Meridiane beobachten zu können.

Indessen wurde auch hierbei die Borda'sche Methode mit den oben erwähnten Abkürzungen angewandt.

§. 27.

Aus der Tabelle II. berechnet sich nun der wahrscheinliche Fehler jeder Beobachtung zu $0'',012$ und der wahrscheinliche Fehler des Mittels zu $\frac{0'',012}{\sqrt{4}} = 0'',006$. Aus der

Tabelle II. aber ergiebt sich der wahrscheinliche Fehler jeder Beobachtung $0'',029$ und der wahrscheinliche Fehler des Mittels zu $\frac{0'',029}{\sqrt{3}} = 0,017$. Lässt man indessen die besonders abweichende erste Beobachtung der Tabelle II. weg, so erhält man als wahrscheinlichen Fehler jeder Beobachtung $0'',023$ und als wahrscheinlichen Fehler des Mittels $0'',0135$.

Die Summen sind bei den Beobachtungen der Tabelle I. mit einem wahrscheinlichen Fehler von $0'',082$ und das Mittel mit einem wahrscheinlichen Fehler von $0'',041$ behaftet. Aus der Tabelle II. ergeben sich diese Fehler respective zu $0'',067$ und $0'',040$. Erwähnen will ich, dass bei Bestimmung der Drahtrollen No. 12 — No. 22 die mittlere Summe des Widerstandes der Drahtrollen No. 1 — No. 10 mit 158,32 in Rechnung gebracht worden ist. Ich habe die Beobachtungen beider Reihen absichtlich nicht mit einander vermischt, weil, wie aus den oben gegebenen Formeln hervorgeht, die Genauigkeit mit der Grösse der Widerstände abnimmt; und so beträgt denn in der That der wahrscheinliche Fehler des zweiten Widerstandssystems mehr als das Doppelte des wahrscheinlichen Fehlers des ersten Systems. Die Beobachtungen jedes Systems für sich dagegen konnten zusammengefasst werden, weil die Unterschiede im Widerstande der einzelnen Drahtrollen zu gering sind, um in Bezug auf die Genauigkeit von irgend einem Einflusse zu seyn. Aus der fünften Column der Tabelle III. ergiebt sich der wahrscheinliche Fehler jeder Beobachtung nur zu $0'',01139$. Derselbe liegt also durchaus in den Gränzen der Genauigkeit, womit die Scale abgelesen werden kann.

§. 28.

Der wahrscheinliche Fehler von $0'',006$, wie wir ihn oben gefunden haben, erscheint unglaublich gering, wenn wir ihn mit den Messungen vergleichen, welche durch das gewöhnliche mit Neusilberdraht bewickelte Voltagometer angestellt werden. Da nämlich nach einer gemachten Vergleichung ungefähr $35''$ meines Platindrahtes einer Windung meines Voltagometers aequivalent sind, so wäre der wahrscheinliche Fehler $0'',006 = 0,00017$ Windungen des Voltagometers, eine Genauigkeit, die sich mit dem letztern Instrumente nie wird erreichen lassen. Drückt man die wahrscheinlichen Fehler in Theilen des gemessenen Widerstandes aus, so erhält man für die I. Tabelle $0,006 : 16 = 0,00038$ und für die II. Tabelle $0,0135 : 160 = 0,000084$. Indessen ist es keinesweges leicht geworden, eine solche dem gegenwärtigen Standpunkte der Galvanometrie mehr als genügende Genauigkeit zu erlangen. Da nämlich meine Bussole den Erschütterungen jedes vorbeifahrenden Wagens ausgesetzt ist, auch die Nadel schon wahrnehmbare Ablenkungen erfährt, wenn ein Wagen vor dem Hause hält oder kleine Truppenabtheilungen mit Gewehren und aufgesteckten Bajonetten vorbeigehen, so konnten die Beobachtungen nur des Nachts oder zur Winterzeit, nach gehörigem Schneefalle, angestellt werden. Bei weitem störender bei diesen Beobachtungen aber sind die Variationen des terrestrischen Magnetismus und namentlich der Declination, die nicht selten eine scharfe Messung geradezu unmöglich machen und ein äußerst zeitraubendes Abwarten erfordern, indem nur solche Messungen notirt werden dürfen, bei denen nach Aequilibirung der Drähte durch das Voltagometer, die Nadel genau wieder auf das Fadenkreuz zeigt, das vor dieser Aequilibirung jedesmal in den magnetischen Meridian eingestellt wird. Erkundigungen, die ich nach solchen Störungen öfters auf der hiesigen im Bergkorps befindlichen maguetischen Station einzog, ergaben dann, daß auch dort solche Störungen beobachtet worden waren, so daß andere zufällige Umstände, auf die ich an-

fangs bei meiner Bussole vermutete, bei diesen Variationen nicht im Spiele waren.

Ich kann nicht unterlassen, es dankbarlichst zu erwähnen, wie sehr mir der Hr. Dr. Moritz aus Dorpat bei einem Theile dieser Beobachtungen behilflich gewesen ist.

IV. Ueber die latente Wärme des Wasserdampfs bei Sättigung unter verschiedenem Druck; von Hrn. V. Regnault.

(Neunte Abhandlung aus dem bereits in diesen Annalen Bd. 74, S. 202 näher bezeichneten Werk: *Relation des expériences entreprises etc. pour déterminer les principales lois et les données numériques, qui entrent dans le calcul des machines à vapeur.*)

In dieser neunten Abhandlung beabsichtige ich die Wärmemengen zu bestimmen, die man *einem Kilogramm Wasser von 0°* zuführen muss, um es unter verschiedenen Drucken in gesättigten Dampf zu verwandeln, diese Wärmemengen ausgedrückt durch die Zahl von Kilogrammen flüssigen Wassers, welche durch sie von 0° auf 1° C. erwärmt werden können.

Black machte zuerst, gegen die Mitte des vorigen Jahrhunderts, die wichtige Beobachtung, dass bei der Bildung des Wasserdampfs eine grosse Menge Wärme absorbiert wird; er machte sogar einige Versuche, um dieselbe zu messen. Er stellte ein kleines Gefäß voll Wasser auf den Deckel eines eisernen Ofens, in welchem er das Feuer so regelmässig unterhielt, dass anzunehmen war, das Gefäß erhielte in gleichen Zeiten beinahe gleiche Wärmemengen. Er verglich alsdann die Zeit, welche das Wasser gebrauchte, um ins Sieden zu kommen, mit derjenigen, die das Wasser zu seiner vollständigen Verdampfung erforderte. Dieser Versuch, zwar hinlänglich um die bei der

Verdampfung stattfindende Wärme-Absorption nachzuweisen, war jedoch zu grob, um dieselbe genau zu messen. Black selbst sah dies ein, und machte später im Verein mit dem Dr. Irvine neue Versuche, bei denen er die Mengungs-Methode anwandte, welche er zur Bestimmung der specifischen Wärme der Körper ersonnen hatte. Zu dem Ende bediente er sich einer gewöhnlichen Destillirblase und mäss die Temperatur-Erhöhung, welche das Schlangenrohr umgebende kalte Wasser durch die Verdichtung einer gewissen Menge Dampf erlitt. So fand Black die Zahl 530, eine viel zu kleine, da er nicht die nöthigen Berichtigungen angebracht hatte¹).

Der berühmte Watt machte zu wiederholten Malen Versuche über diesen Gegenstand; er begann dieselben sogar in Aufforderung von Black, dessen Schüler er war. Die ersten Versuche von Watt gehen bis zum Jahre 1765 zurück; sie gaben ihnen die Zahl 766, welche er selbst für ungenau hielt. Im Jahre 1781 nahm er den Gegenstand wieder auf und machte die Versuche, welche im Artikel „Steam“ der *Mechanical Philosophy* von Robinson (Brewster's, Ausgabe T. II. p. 5) beschrieben sind²).

1) *Lectures on the elements of chemistry, T. I.*

- 2) Watt beschreibt hier die Versuche über die latente Wärme, welche er im Februar und März 1781 machte, folgendermassen.

Ich nahm ein kupfernes Rohr von $\frac{3}{8}$ Zoll innerem Durchmesser, $\frac{3}{16}$ Zoll Dicke und 5 Fuß Länge, gekrümmt an einem Ende auf einer Länge von 3 Zoll; ich befestigte es hermetisch an den Schnabel eines Theekessels in solcher Neigung, dass der gekrümmte Theil sich 2 Fuß höher als dieser Schnabel befand; ein Propfen mit einem Loch von 0,2 Zoll Durchmesser, in welchem eine Federpose steckte, wurde in die Oeffnung des gekrümmten Endes geschoben.

Der Kessel wurde zur Hälfte mit Wasser gefüllt, dann der Deckel mit Mehlkleister verstrichen und durch ein gegen den Handgriff des Kessels gestemmtes Stück Holz befestigt. Andrerseits goß man $2\frac{1}{2}$ Pfund Wasser in ein weißblechernes Gefäß von 4 Zoll Tiefe und 6 Zoll Weite; es füllte dasselbe bis zur Höhe von $2\frac{1}{2}$ Zoll. Das Wasser wurde sorgfältig gewogen, indem man das Blechgefäß und eine zuvor mit Leinöl getränkte und dann auf dem Ofen getrocknete Papierscheibe tarirte.

Dies Gefäß wurde auf einen Tisch gestellt und mit Leinwand umhüllt. Das Wasser des Kessels wurde eine Stunde lang im Sieden ge-

Das Mittel aus 11 Bestimmungen ergab die Zahl 625,2, welche Watt indefs für zu klein hielt, weshalb er die Zahl 633,3 als die wahrscheinlichere annahm.

Rumford hat dasselbe Element mittelst seines Calorimeters zu bestimmen gesucht. Das Wasser befand sich in einer Glasretorte, deren in der Luft aufsteigender Hals mittelst eines Pfropfens in der Mündung des Schlangenrohrs seines Calorimeters steckte. So fand Rumford in

halten, und sobald man in der Federpose am Ende der kupfernen Röhre des Kessels keine Wassertropfen sich mehr verdichten sah, tauchte man dies Rohr in das Blechgefäß. Der Dampf verdichtete sich unter Geräusch und erwärme das im Gefäß enthaltene Wasser, welches fortwährend umgerührt wurde, um seine Temperatur gleichförmig zu halten. Man setzte den Versuch fort, bis die Temperatur des Wassers um 70° bis 80° F. gesteigert worden, wozu 4 bis 6 Minuten erforderlich waren. Nach Verlauf von 10 Sekunden kam das Thermometer zum Stillstand; sogleich nach Ablesung der stationären Temperatur bedeckte man das Blechgefäß, um die Verdampfung des Wassers zu verhüten, mit der geölten Papierscheibe und wog es sehr sorgfältig.

Nachdem die Versuche beendigt waren, trocknete man das Blechgefäß und stellte es in einen Saal, dessen Temperatur etwa 40° F. betrug, ließ es daselbst eine halbe Stunde verweilen, damit es sich mit dem umgebenden Mittel ins Gleichgewicht setzte, und goss dann 2 Pf. Wasser von 76° F. hinein; die Temperatur dieses Wassers sank auf $75,5$ herab.

Für einen Unterschied von 35,5 Graden bei 2 Pfund Wasser, also für einen von 44 Graden bei $2\frac{1}{2}$ Pfund, muß man $\frac{1}{2}$ Grad Wärme als absorbirt vom Blechgefäß in Rechnung nehmen. Die Temperatur des Saals, in welchem die Versuche angestellt wurden, betrug etwa 56° F.

Auf die eben angezeigte Weise wurden 11 Versuche ausgeführt, die wie im folgenden Beispiel zur Berechnung der latenten Wärme dienten:

Temperatur des Wassers im Blechgefäß, vorher	43,5
Temperatur des Wassers im Blechgefäß, nachher	89,5
Temperatur-Erhöhung	46,0
Wärme, vom Gefäß aufgenommen	0,5
Gesamme Erhöhung	46,5
Gewicht des Wassers im Gefäß, vorher	17500 Gran
Gewicht des Wassers im Gefäß, nachher	18260 "
Verdichteter Wasserdampf	760 "

Folglich hat man:

$$17500 \times 46,5 = 760 (x - 89,5).$$

drei Versuchen die Zahlen 669,0, 670,8 und 671,9¹). Diese Zahlen sind zu gross. Bei der von Rumford gewählten Einrichtung verdichtete sich eine gewisse Menge des Dampfs in dem im Calorimeter steckenden Theil des Retortenhalsses, trat demselben Wärme ab und floß dessen ungeachtet im flüssigen Zustand in die Retorte zurück.

Ure veröffentlichte in den *Philosophical Transactions* f. 1818 p. 385 eine Abhandlung, in welcher er sich vornahm, die latente Verdampfungswärme einer grossen Anzahl flüchtiger Substanzen zu bestimmen. Ure's Versuche sind mit einem sehr einfachen, aber keiner genauen Resultate fähigen Apparate angestellt. Dieser Apparat bestand aus einer kleinen Glasretorte, deren sehr kurzer Hals in einen kugelförmigen Recipienten aus dünnem Glase von 3 Zoll engl. Durchmesser hineinreichte. Dieser Recipient war umgeben von einer gewissen Menge Wasser, die sich in einem cylindrischen Glasgefäß befand. In die Glasretorte wurden 200 Gran der zu untersuchenden Flüssigkeit gebracht und mittelst einer Argand'schen Lampe rasch

No. des Vers.	Kaltes Wasser im Gefäß.		Gewicht des ver- dichten- ten Dampfs. Gran.	Temper. des er- wärmten Wassers. F°.	Tem- peratur- wuchs. F°.	Summe der sensi- belen und laten- te VVärme.	
	Gewicht. Gran.	Temper. F°.				F°.	C°.
1	17500	43°,5	760	89,5	46°,5	1159,5	626,5
2	do.	44°,5	708	86,5	42°,5	1136,9	613,7
3	do.	44°,5	899	98,0	54°,0	1149,1	620,4
4	do.	44°,5	467,6	73,5	29°,5	1175,6	637,1
5	do.	44°,5	569	67,25	23°,0	1158,0	625,2
6	do.	47°,5	642	87,0	40°,0	1177,3	636,0
7	do.	49°,0	588,5	84,5	36°,0	1155,0	623,6
8	do.	47°,0	675	87,5	41°,0	1150,5	622,3
9	do.	45°,0	680,5	86,5	42°,0	1166,5	630,1
10	do.	45°,0	664,25	85,5	41°,0	1165,7	629,8
11	do.	45°,0	975	102,0	57°,5	1134,0	612,9
				Mittel	1157,1	625,2	

Mehrere Fehlerquellen wirken auf die Resultate dieser Versuche ein und streben meistens die Zahl zu klein zu machen. Nach dieser Betrachtung glaube ich, daß man die Zahl 960 + 212 oder 1172 (633° C.) als Summe der sensiblen und latenten VVärme annehmen könne.

1) *Biot, Traité de physique, T. IV. p. 710.*

destillirt. Das Wasser im kleinen Calorimeter wurde mittelst des Thermometers, welches seine Temperatur angab, fortwährend ungerührt. So fand Ure die Zahl 637,5 als Ausdruck der Wärmemenge, welche ein Kilogramm Wasser von 0° aufnimmt, um sich unter 760 Millm. Druck in gesättigten Dampf zu verwandeln. Allein es ist zu bemerken, wie schon Brix hervorhob¹⁾), dass Ure's Resultate nach einer unrichtigen Formel berechnet sind, und sich die vorstehende Zahl bei Anwendung der richtigen Formel auf die Zahlenangaben seines Versuchs auf 593,4 reducirt.

In der erwähnten Abhandlung (p. 387) giebt Ure an, es hätten Lavoisier und Laplace die Zahl 655 gefunden. In den von diesen berühmten Gelehrten veröffentlichten Abhandlungen habe ich indes vergebens nach dieser Bestimmung gesucht.

In Biot's *Traité de phys.* T. IV. p. 713 findet man, dass Hr. Gay-Lussac einerseits und die HH. Clément und Desormes anderseits dieselbe Zahl 650 gefunden hätten. Ich habe nirgends das Detail ihrer Versuche auffinden können.

Die wichtigsten und neuesten Versuche über den uns beschäftigenden Gegenstand verdanken wir Hrn. Despretz und Hrn. Brix.

Zu einer ersten Reihe von Versuchen gebrauchte Hr. Despretz einen dem Rumford'schen ähnlichen Apparat²⁾). Der Hals der die Flüssigkeit enthaltenden Retorte reichte in ein kupfernes Schlangenrohr, welches durch einen länglichen, viereckigen Kasten von demselben Metall ging und aus einer seiner Wände herausragte. Die verdichtete Flüssigkeit floß durch das Schlangenrohr in das zu dem Ende außerhalb aufgestellte Gefäß. Der Kasten enthielt 2703 Grm. Wasser. So fand Hr. Despretz für die Gesamtwärme die Zahl 631.

Zu einer zweiten Reihe von Versuchen wandte Hr. Despretz ein Calorimeter von weit beträchtlicheren Dimensio-

1) Pogg. Ann. Bd. 55, S. 351.

2) Ann. de chim. et de phys. T. XXIV. p. 323.

nen an; denn es enthielt 30 Liter Wasser. Die verdichtete Flüssigkeit blieb auf dem Boden des Schlangenrohrs und konnte genau gewägt werden. Diese Reihe gab eine etwas gröfsere Zahl als die erste, nämlich 640.

Hr. Brix erörtert in seiner Abhandlung umständlich die Fehlerquellen, welche auf die Resultate der Mengungsmethode einwirken, wenn man sie zur Bestimmung der latenten Wärme der Dämpfe anwendet, und er sucht durch langes Probiren die Summe dieser Fehler möglichst klein zu machen. Allein Hr. Brix hatte hauptsächlich den Zweck, die latenten Wärmen anderer Flüssigkeiten als Wasser zu bestimmen und wahrscheinlich daher hat er seinem Apparat so kleine Dimensionen gegeben ¹⁾). Aber in diesem Fall erlangt die Summe der Berichtigungen nothwendig einen relativ sehr grofsen Werth und in Folge dessen wird der gesuchte absolute Werth unsicherer.

Wie dem auch sey: Hr. Brix findet durch seine Versuche für den Wasserdampf dieselbe Zahl 640, welche Hr. Despretz bei seiner zweiten Arbeit erhalten hat.

Aus Vorstehendem ersieht man, dass die von verschiedenen Experimentatoren erhaltenen Zahlen bedeutend von einander abweichen; allein es ist auch zu bemerken, dass die Versuche der HH. Despretz und Brix, die am meisten Zutrauen verdienen, zu einerlei Resultate führen.

Die Mechaniker haben zu ihren Berechnungen meistens die Zahl 650 angewandt.

Die eben aufgezählten Arbeiten hatten nur die Bestimmung der latenten Wärme der Dämpfe unter gewöhnlichem Druck der Atmosphäre zum Zweck. Viel weniger zahlreich und sehr unvollkommen sind die Untersuchungen, welche die Bestimmung desselben Elements unter anderen Drucken zum Ziel hatten.

Watt nahm an, *dass die Wärmemenge, welche man einem Kilogramm flüssigen Wassers von 0° zur Verwandlung in Dampf ertheilen muss, unter jedem Druck constant sey*, dafs mithin diese Menge für jegliche Temperatur des

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. 55, S. 341.

Dampfs dieselbe sey, sobald sich nur der Dampf im Sättigungszustand befindet.

Dieses, unter dem Namen *des Watt'schen Gesetzes* bekannte Gesetz darf indefs nur als eine Hypothese des berühmten Mechanikers betrachtet werden, denn Watt gründete es nicht auf directe Versuche. Er machte nur einen einzigen Versuch unter geringerem Druck als dem der Atmosphäre und dieser eine Versuch war sehr unvollkommen, wie Watt selber zugab¹⁾.

1) Ueber diesen Versuch lässt Watt in der *Mechanical Philosophy* von Robinson T. II. p. 8. sich folgendermaßen aus:

Nicht zufrieden mit den Versuchen, die ich 1765 in Glasgow zur Bestimmung der latenten Wärme des Wasserdampfs in großer Eile angestellt hatte, machte ich 1783 andere, die mir aber auch keine genügendere Resultate lieferten. Ich werde den angewandten Apparat und die gemachten Versuche kurz beschreiben, hoffend, dass sie den Personen nützlich seyn können, die sich sorgfältiger mit demselben Gegenstand beschäftigen wollen.

Eine kleine Destillirblase von Weißblech *A* (Fig. 1. Taf. II) umgeben von einem Bad communicirte, mittelst einer Röhre, mit den doppelten Kegeln *B* und *C*, von denen jeder unten eine kleine, durch einen kupfernen Stöpsel verschlossene Öffnung besaß. Die Röhre hatte in *D* eine Öffnung, die sich auf dieselbe Weise verschloß. Die konische Öffnung in *A* wurde durch einen guten Korkstöpsel verschlossen.

In die Blase goss man eine Pinte Wasser und ebenso viel in das Bad; dann stellte man dieses auf einen Ofen und brachte das Wasser zum Sieden. Man ließ den Dampf aus *B* und *C* entweichen, bis alle Luft ausgetrieben war. Alsdann verschloß man die Öffnung *C* und tauchte sie sogleich ins Wasser, um den Eintritt von Luft zu verhindern. Länger ließ man die Luft aus *B* entweichen und sobald diese Öffnung verschlossen war, tauchte man sie gleichfalls in das Wasser.

Nun goss man kaltes Wasser in das Bad bis zur gänzlichen Bedeckung der Mündung und ihres Stöpsels, wodurch die Spannung des Dampfs in der Blase und den beiden Doppelkegeln sogleich abnahm.

Dann tauchte man den Doppelkegel *B* in ein Blechgefäß von 6 Zoll Tiefe und $8\frac{1}{2}$ Zoll Durchmesser, das auf 5 Zoll Höhe mit kaltem Wasser gefüllt war. Dieses Wasser wog 62800 Gran. Die Anfangstemperatur betrug $51^{\circ}75$. Die Erkaltung des Recipienten *B* bewirkte die Destillation einer gewissen Menge Wasser, das sich darin verdichtete. Sobald man glaubte, dass eine hinlängliche Menge übergegangen war, nahm man den Stöpsel bei *D* fort, worauf die Luft in den Apparat eintrat und die Destillation unterbrach. Die Temperatur des Wassers im

Southern und Crighton machten 1803 ausgedehntere Versuche, um zugleich die Dichtigkeit des Wassers

Condensator war auf 61° gestiegen; sie hatte sich also während des Versuchs um $9^{\circ},25$ erhöht. Man nahm den Doppelkegel *B* fort, wägte das darin verdichtete Wasser und bestimmte dessen Temperatur. Diese Temperatur betrug 62° und das verdichtete Wasser wog 534 Gran. Es wurden 6 Gran hinzugefügt, um das den Wänden anhaftende Wasser zu ersetzen; diels gab im Ganzen 540 Gran. Die Temperatur des Wasserbades betrug zu Anfang des Versuchs 134° und zu Ende desselben 158° ; mithin war im Apparat ein Druck von etwa $\frac{1}{3}$ Atmosphäre zurückgeblieben. Der Versuch dauerte 9 Minuten. Eine Mauer schützte den Refrigerator vor der Wärme des Ofens. Die Temperatur des Saals betrug 58° .

Der Doppelkegel *B* wog 1000 Gran. Seine Temperatur war anfangs 134° und am Schlusse des Versuchs 62° ; Unterschied: 72° . Die Dichte des Weißblechs beträgt 7,5; der Doppelkegel, dessen Volum $\frac{1000}{7,5}$ betrug, entsprach 134,6 Gran Wasser und da seine spec. Wärme etwa 0,75 war, so betrug sein Wasserwerth 101 Gran. Da diese Wärme nicht von dem im Kegel verdichteten Dampf geliefert wurde, so musste man sie abziehen von der vom Kühlwasser erlangten Wärme, oder, was auf dasselbe hinauslief, man musste vom Gewichte dieses Wassers 101 Gran abziehen. So hatte man:

Gewicht des Wassers im Abkühler	62800 Gran
Davon 101, als Wasserwerth des Kegels	101 „
Rest	62699 „

Zu dieser Zahl muss man die vom Abkühler absorbierte Wärme addiren. Dieser war ein Blechgefäß von $24\frac{1}{2}$ Unzen Gewicht; zieht man für den benäfsten Theil $4\frac{1}{2}$ Unzen ab, so bleiben 20, deren Volum 1320 Gran Wasser ist; da seine Wärmecapacität $\frac{3}{4}$ ist, so beträgt sein Wasserwerth 980.

Gesammtgewicht des erwärmten Wassers	63679 Gran
multiplicirt mit $9^{\circ},25$, der erlangten Wärme	589030,75 „
und dividirt durch 540 Gran, das Gewicht des condensirten Dampfs	1090,79 „
Zurückgehaltene Wärme	62 „
Summe der sensibl. und latent. Wärme	1152,79 „
Abgezogen die sensible Wärme des Dampfs	146,0 „
Bleibt für die latente Wärme	1006,79 „

Ich habe schon gesagt, dass ich keineswegs befriedigt bin von dem Resultat dieses Versuchs. Es wurde eine grose Anzahl von Elementen annähernd geschätzt, die eine directe Bestimmung durch den Versuch erfordert hätten.

dampfs bei Sättigung unter verschiedenem Druck und die latente Wärme desselben unter denselben Umständen zu bestimmen. Die Beobachtungen sind niedergelegt in einem an Watt gerichteten Brief, der in Robinson's *Mechanical Philosophy T. II. p. 160* enthalten ist. Untenstehende Note enthält eine Uebersetzung dieses Briefes¹).

1) Die Versuche von Southern und Crighton wurden 1803 angestellt, hauptsächlich um die Dichtigkeit des Dampfs unter verschiedenen Drucken, gröfser als dem der Atmosphäre zu bestimmen. Man bediente sich dazu eines zu anderen Zwecken construirten Apparats, der aber für diesen Gegenstand, so wie für die Bestimmung der latenten Wärme des Dampfs sehr geeignet schien.

Die zu diesen Versuchen angewandten Thermometer waren mit der größten Sorgfalt construit und graduirt; die Röhren waren genau calibrirt und den Siedpunkt hatte man bei beiden nach der im Jahre 1777 von der Commission der K. Gesellschaft gegebenen Vorschrift bestimmt (d. h. Kugeln und Stiele waren im Dampf, als das Barometer auf 29,8 Zoll stand; diels giebt die Temperatur, welche man 212° F. nennt); bei allen Versuchen brachte man die Kugel und den mit Quecksilber erfüllten Theil des Stiels in den Dampf oder das Wasser, dessen Temperatur man aufzeichnen wollte. Um das Thermometer in den Dampf zu bringen, schob man es durch eine Stopfbüchse oder ein wohl zusammengeschürtes Halsband, so das das Quecksilber etwas über die Wand des Gefäßes hervorragte.

Ein Cylinder von 3,16 Zoll Durchmesser war mitten in den Dampf gebracht. Der Dampf, welcher diesen Cylinder füllte, wurde ausgetrieben mittelst eines 18 Zoll langen und 0,86 Zoll dicken Kolbens, dessen Bewegung durch Drehung einer Handhabe regulirt wurde. Beim Hinabgehen verringerte der Kolben die Capacität des Cylinders und die Dampfmenge, die bei jedem Kolbengang zum Cylinder hinaustrat, konnte man dem eingesenkten Theil des Kolbens d. h. 130,7 Kubikzoll als gleich betrachten. Da indes der Kolben nicht hoch genug stieg um die obere Deckplatte des Cylinders zu berühren, also unvermeidlich ein Raum zwischen dem Ventil und dem Cylinder blieb, so nahm man denselben in Rechnung, setzte ihn auf 1,7 Kubikzoll. Wäre die Spannkraft des Dampfs immer gleich der der Atmosphäre gewesen, so würde man den 130,7 Kubikzoll nichts hinzuzusetzen gehabt haben. Allein bei den erwähnten drei Versuchen war die Spannkraft um $\frac{1}{3}$, $\frac{5}{3}$ und $\frac{9}{3}$ gröfser als der atmosphärische Druck gewesen. Man muß also hinzufügen:

Beim 1. Versuch	$1,7 \times \frac{1}{3} = 0,57$	was giebt 131,27 Kubikzoll
n 2. "	$1,7 \times \frac{5}{3} = 2,83$	" 133,53 "
n 3. "	$1,7 \times \frac{9}{3} = 5,1$	" 135,80 "

Bei einer ersten Reihe von Versuchen fand Southern für die latente Wärme des Wasserdampfs die Zahlen

515,5 unter dem Druck 1016^m

541,1 " " 2032

534,0 " " 3048.

für die bei jedem Kolbenhub ausgetriebene Dampfmenge. Die Anzahl der Kolbenhübe, welche einen Kubikfuß austreiben würden, ist demnach:

beim ersten Versuch	13,164
" zweiten "	12,941
" dritten "	12,724

Nachdem der Dampf ein Ventil gehoben hatte, trat er zum Cylinder hinaus durch ein eisernes Rohr, an welchem ein kupfernes safs, das am Ende gekrümmt war und in einen Behälter mit Wasser tauchte. Dieser Behälter war von Holz, innen und außen weiß angestrichen, etwa 30 Zoll breit und 26 Zoll tief. Die in denselben gebrachte Menge kalten Wassers war durch Wägung bestimmt worden, und die Zunahme, die sie während des Versuchs erfuhr, gab das Gewicht des verdichteten Dampfs.

Die Spannkraft des Dampfs bestimmte sich durch die Höhe der Quecksilbersäule, die ihr in einem Quecksilbermanometer das Gleichgewicht hielt, und die Zahl der Kolbenhübe wurde durch einen Zähler gemessen.

Die Data dieser Versuche sind in folgender Tafel zusammengestellt:

Nummer des Versuchs	I.	II.	III.
Dauer des Versuchs	121',75	51',5	38',25
Gesammtzahl der Kolbenhübe	5154	2434	1599
Zahl pro Minute	42,3	41,4	41,8
Gewicht d. Wassers im Behälter, anfangs	721,75 Pfld.	722 Pfld.	722 Pfld.
Temperatur des Wassers	45°,66	48	48
Gew. d. verdichteten Dampfs	20,25 Pfld.	20,0	19,45
Temp. d. Wassers i. Behäl., zuletzt	76°	80°,25	79°,75
Temperaturanwuchs	30°,33	32°,25	31°,75
Spannung des Dampfs	40"	80"	120"
Temperatur desselben	229°	270°	295°

Dividirt man die bei jedem Versuch beobachtete Anzahl von Kolbenhüben durch die Zahl, welche bei jedem Versuch die zur Lieferung von einem Kubikfuß Dampf erforderliche Menge von Kolbenhüben vorstellt, so erhält man die Anzahl der ausgetriebenen Kubikfuße Dampf. Diese Zahlen sind:

Bei einer zweiten Reihe, welche er für genauer als die erste hielt, fand er

523,3 unter dem Druck von 1016^m

523,3 " " " von 2032

527,7 " " " von 3048.

$$\text{Beim ersten Versuch} \quad \frac{5154}{13,164} = 391,53$$

$$\text{Beim zweiten Versuch} \quad \frac{2434}{12,941} = 188,09$$

$$\text{Beim dritten Versuch} \quad \frac{1599}{12,724} = 125,66$$

Multiplicirt man das Gewicht des bei jedem Versuch aus der Condensation des Dampfs entstandenen VVassers durch 27,65, d. h. durch die Zahl von Kubikzollen VVasser, die ein Pfund wiegen, und dividirt man hierauf das Product durch die Zahl von Kubikfusen verdichteten Dampfs, so hat man als Quotienten die Zahl von Kubikzollen VVasser, die zur Bildung eines Kubikfusen Dampfes nöthig sind; folglich hat man auch die relativen Dichtigkeiten des Dampfs.

So sind zur Bildung eines Kubikfusen Dampf erforderlich

$$\frac{20,25 \times 27,65}{391,53} = 1,430 \text{ Kubikzoll VVasser}$$

$$\frac{20,00 \times 27,65}{188,09} = 2,940 \text{ Kubikzoll VVasser}$$

$$\frac{19,45 \times 27,65}{125,66} = 4,279 \text{ Kubikzoll VVasser}$$

Quantitäten, die sich zu einander verhalten wie 40 : 82,24 : 119,70, während die entsprechenden Spannkräfte im Verhältnisse 40 : 80 : 120 stehen.

Die Resultate scheinen also zu dem Schluss zu führen: *Die Dichtigkeit des Wasserdampfs ist, wenn nicht genau, doch wenigstens beinahe, proportional der Spannung desselben.* Jedenfalls kann man behaupten, daß dem innerhalb der Gränzen der Versuche so sey.

Die drei eben beigebrachten Versuche können dazu dienen, die latente VVärme des Dampfs in den drei Fällen zu berechnen.

Seyen: W das Gewicht des kalten VVassers, T dessen Temperatur, w das Gewicht des verdichteten Dampfs, t die Temperatur des erhitzten VVassers zu Ende des Versuchs, und x die Summe der latenten und sensiblen Wärme des verdichteten Dampfs, so haben wir

$$x = \frac{(W+w)t - WT}{w}$$

Aus diesen Versuchen schloß Southern, daß die latente Verdampfungswärme, d. h. die beim Uebergange aus

Dadurch erhält man für die drei Versuche:

$$\text{für den ersten } x = 1157^{\circ}$$

$$\text{für den zweiten } x = 1244^{\circ}$$

$$\text{für den dritten } x = 1256^{\circ}$$

und wenn man die Temperaturen des Dampfs davon abzieht:

$$\text{im ersten Versuch } 1157 - 229 = 928$$

$$\text{im zweiten Versuch } 1244 - 270 = 974$$

$$\text{im dritten Versuch } 1256 - 295 = 961.$$

Um die latente WWärme des Dampfs unter denselben Drucken zu bestimmen, d. h. unter den Drucken von 40, 80 und 120 Zoll Quecksilber, wurden drei neue Versuche gemacht. Man wandte dabei denselben Dampferzeuger an wie bei den früheren Versuchen, und an dem Ende einer an diesem Erzeuger sitzenden eisernen Röhre befestigte man ein kleines Kupferrohr von etwa $\frac{1}{2}$ Zoll Durchmesser, das so gebogen war, daß es 1 bis 2 Zoll tief in das Kühlwasser tauchte. Dieses Rohr endigte in einer dicken Kupferscheibe mit einem runden Loch von 0,058 Zoll Durchmesser, durch welches der Dampf aus dem Kessel in das kalte WWasser trat. Das WWasser, welches zur Absorption der aus der Verdichtung des Dampfs herrührenden WWärme bestimmt war, befand sich in einem 3,77 Pfund schweren Blechgefäß, das in seiner WWärme-capacität $\frac{1}{2}$ Pfund WWasser entsprach. Das in dieses Gefäß gebrachte WWasser wog 28 Pfund.

Die folgende Tafel enthält die Elemente dieser Versuche:

No. des Ver- suchs.	Dauer des Ver- suchs.	Gew. d. kalt. WWas- sers.	Temp. dieses WWas- sers.	End- tempe- ratur.	Tem- pera- turzu- nahme.	Gew. des verdicht. WWassers.	Temp. des Dampfs.	Span- nung d. Dampfs
		Pfd.	F°.	F°.	F°.	Pfd.	F°.	Zoll.
1	12' 45"	28,5	48°	80°	32°	0,878	229°	40
2	5 50	28,5	48	81 $\frac{1}{2}$	33 $\frac{1}{2}$	0,857	270	80
3	4 0	28,5	47 $\frac{3}{4}$	81	33 $\frac{1}{4}$	0,826	295	120

Daraus ergibt sich die Summe der latenten und sensiblen WWärme (S) und die latente WWärme (L):

	S .	L .
1 . . .	1119 . . .	890
2 . . .	1190 . . .	920
3 . . .	1228 . . .	933

Diese Zahlen sind nicht ganz genau, weil das Blechgefäß eine bedeutende WWärmemenge an die umgebende Luft abstrat. Man suchte

dem flüssigen in den gasigen Zustand absorbierte Wärme, für alle Drucke constant sey, und dass man die gesammte Wärme erhalte, wenn man die Zahl, welche die Temperatur des Dampfes vorstellt, zu der constanten latenten Wärme addire.

Dieses Gesetz ist den Physikern unter dem Namen des Southern'schen bekannt.

Clément und Desormes machten i. J. 1819 neue Versuche über diesen Gegenstand. Sie bedienten sich eines grossen Dampfkessels, in welchem sie das Wasser unter verschiedenem Druck zum Sieden bringen konnten, und sie ließen bei jedem Versuch gleiche Mengen Dampf in einem Abkühler verdichten, der eine gleiche Menge kalten Wassers von gleicher Temperatur enthielt. So fanden sie, dass das Wasser des Abkühlers am Ende eines jeden Versuchs eine gleiche Endtemperatur annahm, unter was für einem Druck der Dampf auch gebildet worden war. Die

Ver-

diese Wärmemenge durch directe Versuche zu ermitteln. Man fand, dass, wenn das Wasser eine Temperatur von 80° hatte, der Verlust 1° in 5 Minuten betrug, dass, wenn das Wasser nur 60° besaß, zu 1° Erkaltung $10,5$ Minuten erforderlich waren. Folglich hatte bei einer mittleren Temperatur von 65° ein Verlust von 1° in 8' statt; und da der Ueberschuss der Temperatur über die der umgebenden Luft zu Anfang und zu Ende beinahe gleich war bei den drei Versuchen, so konnte man annehmen, dass der Temperaturverlust proportional war der Dauer eines jeden. Somit musste man den Endtemperaturen hinzufügen:

beim ersten Versuch	$1\frac{5}{8}$	Grad
beim zweiten Versuch	$\frac{3}{4}$	"
beim dritten Versuch	$\frac{1}{2}$	"

Sodann findet man

	S.	L.
1	1171	942
2	1212	942
3	1245	950

Es ist wichtig zu bemerken, dass bei der ersten Reihe von Versuchen nicht Rücksicht genommen ward auf die vom Gefäß verlorne Wärme; diese Wärme musste beträchtlich seyn, vor allem beim ersten Versuch, der mehr als 2 Stunden dauerte. Daher ist die von diesem ersten Versuch gelieferte Zahl nothwendig zu klein.

Versuche von Clément und Desormes bestätigten also das Watt'sche Gesetz.

Die Arbeit dieser Physiker ist nur bekannt durch einen Auszug, den Thenard von einem derselben mittheilt erhalten und in seinem *Traité, T. I, p. 78* veröffentlicht hat. Man findet diesen Auszug in untenstehender Note¹⁾.

Um das Geschichtliche der Untersuchungen, die zur di-

1) Die Versuche von Clément und Desormes wurden folgendermassen angestellt. Sie besaßen einen grossen Dampfkessel, in welchem sie den Dampf eine Spannung von mehreren Atmosphären annehmen lassen konnten. Ein Kupferrohr leitete den Dampf, wenn man diesem durch Öffnen eines Hahnes Austritt gab, in eine Wanne, die eine Masse von 290 Kilogramm kalten Wassers enthielt. Ein Manometer auf der den Dampf leitenden Röhre zeigte die Spannung desselben an, gleich wie ein Thermometer dessen Temperatur.

Bei einem ersten Versuch besaß der Dampf eine Spannung von 4 Atmosphären und eine Temperatur von $152^{\circ},5$. Man liess 14,5 Kilogramm Dampf in das kalte Wasser treten. Die dazu erforderliche Zeit betrug nur zwei Minuten. Die Temperatur des Wassers war anfangs 20° und zuletzt $49^{\circ},25$.

Die Wärmemenge wird demnach vorgestellt

vor dem Versuch durch 290 Kilogramm zu 20°	= 5800 Einheiten
nach dem Versuch durch 304,5 „ $49^{\circ},25$	= 14972 „

folglich haben die 14,5 Kilogramm hinzugefügt	9172 „
---	--------

folglich hat ein Kilogramm hinzugefügt	632 „
--	-------

Diesem unmittelbaren Resultat des Versuchs glaubte man Einiges für die dabei stattgefundenen Wärmeverluste hinzufügen zu müssen. Aber der Versuch war so kurz, dass Clément und Desormes glaubten ein Maximum anzunehmen, wenn sie die ein Kilogramm Dampf bildende Wärmemenge auf 650 Einheiten setzten, dabei als Wärme-Einheit diejenige betrachtet, die ein Kilogramm Wasser um einen Centesimalgrad erwärmt.

Derselbe Versuch, mit derselben Dampfmenge, in demselben Apparat, an demselben Tage, mit derselben Menge kalten Wassers und unter ganz ähnlichen Umständen wiederholt, nur dass der Dampf andere Spannungen und andere Temperaturen hatte, derselbe Versuch, sagen wir, gab genau dasselbe Resultat. Es war viel leichter die Ähnlichkeit als etwa vorhandene Unterschiede zu bemerken, und dieses Resultat ist vielleicht durch diesen Umstand besser außer Zweifel gesetzt als durch die Größe des Apparats und die auf die Ausführung dieses sonderbaren Versuchs verwandte Sorgfalt.

recten Lösung der uns beschäftigenden Aufgabe gemacht worden sind, zu vervollständigen, bleibt mir noch zu sagen, dass Hr. Despretz in seinem *Traité de physique Edit. IV.* p. 212 angiebt, er habe zur Bestimmung der latenten Wärme des Wasserdampfs unter grossen Drucken einige Versuche gemacht, sey aber durch die Schwierigkeit Apparate zu construiren, die diese Drucke ausgehalten hätten, darin gehemmt worden, glaube nichtsdestoweniger aus seinen Versuchen schließen zu können, dass die gesammte Wärme des Dampfs eine mit der Temperatur zunehmende sey. Dulong würde seinerseits zu einem ähnlichen Schluss gelangt seyn. (*Lamé, Cours de physique Edit. I.* p. 487.)

Die Mechaniker haben meistens das Watt'sche Gesetz angenommen, da es bei den Rechnungen sehr bequem ist, und überdiess durch die praktische Beobachtung bestätigt zu werden scheint, dass man zur Erzeugung eines Kilogramm Dampfs unter niedrigem und unter hohem Druck fast dieselbe Menge von Brennmaterial gebraucht.

Hr. de Pamboour (*Traité des Locomotives etc. Edit. II. chap. II et VII*) findet eine Bestätigung des Watt'schen Gesetzes in den Versuchen, die er mit einer Locomotive angestellt. Dieser geschickte Mechaniker hat beobachtet, dass der Dampf, welcher im Kessel unter einem von 2,7 bis 4,4 Atmosphären gehenden absoluten Druck gebildet worden und unter einem von 1,40 bis 1,03 Atmosphären reichenden absoluten Druck in die Atmosphäre entweicht, bei seinem Austreten genau dieselbe Temperatur besitzt, wie wenn er im Sättigungszustand wäre. Dieser Umstand stimmt mit dem Watt'schen Gesetz, während nach dem Southern'schen Gesetz der Dampf mit einer höheren Temperatur austreten müfste, die, theoretisch genommen, dieselbe seyn würde wie die, welche der Dampf im Kessel besitzt. Sollen indes die Schlüsse des Hrn. de Pamboour strenge seyn, muss man annehmen, dass der Dampf auf seinem Durchgang durch die Maschine keine Erkaltung erleide: eine, selbst bei den Einrichtungen einer Locomotive schwer zu verwirklichende Bedingung. Ueberdiess muss

man voraussetzen, daß der Dampf vollkommen *trocken*, ohne Mitschleppung flüssiger Theilchen, in die Maschine gelange, was eine sehr schwer zu erfüllende Bedingung ist, besonders, wegen des raschen Spiels der Kolben bei einer Locomotive. Es bedarf nur der Gegenwart einer geringen Menge flüssigen Wassers, um die Erkaltung des Dampfes und den permanenten Sättigungszustand desselben zu erklären, selbst wenn das Southern'sche Gesetz das wahre wäre.

Endlich haben mehre Physiker, gestützt auf mehr oder weniger sinnreiche physikalische oder mechanische Betrachtungen, die Richtigkeit des Watt'schen oder Southern'schen Gesetzes *a priori* zu erweisen gesucht. Ich werde mich nicht dabei aufzuhalten diese Speculationen hier zu discutiren, da sie immer auf bestreitbaren Grundsätzen beruhen; es ist offenbar, dass die uns beschäftigende Aufgabe nur durch directe Versuche entschieden werden kann und der eben gegebene geschichtliche Abriss der bisher unternommenen zeigt genügend, dass sie bei weitem nicht zu deren Lösung hinreichen.

Vor der Beschreibung der Apparate, die ich zur Bestimmung der latenten Wärme des Wasserdampfs unter verschiedenem Druck anwandte, scheint es mir zweckmäßig etwas bei der Mengungsmethode zu verweilen, um deren Fehlerquellen und die zu vermeidende Unsicherheit nachzuweisen; dadurch wird man den Zweck der von mir getroffenen Einrichtungen leichter begreifen.

Der Apparat, mittelst dessen man die latente Wärme der Dämpfe nach der Mengungsmethode bestimmt, besteht wesentlich aus einer Retorte A (Fig. 2. Taf II.), welche die auf ihre latente Verdampfungswärme zu untersuchende Flüssigkeit enthält, und aus einem Calorimeter C mit darin befindlichem Schlangenrohr, in welchem sich die verdampfte Flüssigkeit verdichtet. Die Retorte communicirt mit dem Schlangenrohr durch einen in b gekrümmten Hals a b c. Dieser Hals besteht aus einem vorderen aufsteigenden Theil ab, so eingerichtet, dass der darin sich verdichtende Dampf

in den Kessel zurückfließt, und aus einem herabsteigenden sehr kurzen Theil bc , welcher in das Schlangenrohr reicht. Die Richtung ändert sich bei b plötzlich; aller jenseits b sich verdichtende Dampf begiebt sich in das Schlangenrohr und überläßt, wie angenommen wird, seine latente Wärme dem Calorimeter. Die verdichtete Flüssigkeit bleibt in der unter dem Schlangenrohr befindlichen Büchse B , und man läßt sie am Schlusse des Versuches ausfließen, um ihr Gewicht zu bestimmen.

Seyen nun: p das Gewicht der im Schlangenrohr verdichteten Flüssigkeit; — P das Gewicht des Wassers im Calorimeter vermehrt um das Wassergewicht, welches, hinsichtlich seiner Wärme-Capacität, dem Calorimeter und dem Schlangenrohr gleichkommt; — t_0 die Anfangstemperatur des Wassers im Calorimeter; — t_1 dessen Endtemperatur; — T die Temperatur des Dampfs; — c die spezifische Wärme der Flüssigkeit, die des Wassers zur Einheit genommen; — λ die latente Wärme des Dampfs;

so haben wir

$$p\lambda + pc(T - t_1) = P(t_1 - t_0)$$

woraus

$$\lambda = \frac{P(t_1 - t_0) - pc(T - t_1)}{p}.$$

Dieser Ausdruck bedarf mehrerer Berichtigungen, um wirklich die gesuchte latente Wärme zu geben:

1. Die Destillation erfordert immer eine ziemlich lange Zeit und während des verliert das Calorimeter durch Strahlung und durch Berührung mit der umgebenden Luft eine gewisse Menge Wärme. Die Endtemperatur t_1 findet sich also immer niedriger als sie gewesen wäre, wenn dieser Wärmeverlust nicht stattgefunden hätte.

Zur Entfernung dieser Unsicherheitsquelle hat Rumford vorgeschlagen, das Wasser des Calorimeters von einer Anfangstemperatur zu nehmen, die einige Grade unter der Temperatur der umgebenden Luft liegt, und den Dampf so lange hinüber zu leiten bis die Temperatur dieses Wassers um eben so viel Grade die Temperatur der Luft über-

trifft als sie zuvor darunter lag. Auf diese Weise verringert man den absoluten Werth der Berichtigung beträchtlich, aber man bringt ihn nicht gänzlich zum Verschwinden. Die in den beiden Hälften des Versuchs verlorenen oder gewonnenen Wärmemengen würden vielleicht gleich seyn, wenn die Erwärmung oder Erkaltung allein auf dem Wege der Strahlung erfolgt wäre; allein in Wahrheit sind sie ungleich, wenn man den Versuch in der Lust und besonders in einer bewegten anstellt. Ueberdies kann man in das Calorimeter nur selten ein gegen die Umgebung um 5 bis 6° in seiner Temperatur niedrigeres Wasser anwenden, ohne eine Bethauung des Calorimeters auf seiner Oberfläche zu veranlassen. Dieser Thau ist, da er im Laufe des Versuchs erst später verdampft, eine neue Ursache zur Störung.

Gewöhnlich bestimmt man diese Berichtigung durch den Calcul, indem man auf die Erkaltung des Gefäßes das Newton'sche Gesetz anwendet, d. h. voraussetzt, die Erkaltungsgeschwindigkeit des Gefäßes sey proportional dem Ueberschuss seiner Temperatur über die der Umgebung. Bezeichnet man mit τ die Temperatur des umgebenden Mittels, mit t die veränderliche Temperatur des Calorimeters und mit x die Zeit, so hat man:

$$\frac{dt}{dx} = -A(t - \tau)$$

Die Constante A wird durch directe Versuche über die Erkaltung des Apparats bestimmt.

Zerfällt man die Dauer des Versuchs in Elemente $\Delta x = 1'$, so kann man annehmen, t sey constant und gleich seinem mittleren Werth in n Minuten. Der Werth der Berichtigung ist dann

$$\sum \Delta t = -A(t - \tau)n\Delta x.$$

Vielleicht gäbe das Newton'sche Gesetz diese Berichtigung mit hinlänglicher Genauigkeit, wenn die Erkaltung im Vacuo geschähe, oder wenigstens in einer nicht sehr bewegten Luft; allein in einer bewegten Luft wird sie unrichtig, vor allem in einer, die zu verschiedenen Momen-

ten des Versuchs sehr verschieden bewegt wird. Es wird sogar sehr schwierig zu wissen, welchen Werth von τ man für die Temperatur der äusseren Luft annehmen müsse.

Ich kenne kein Mittel diese Berichtigung mit Genauigkeit auszuführen und es ist zweckmässig den Versuch so einzurichten, dass die Berichtigung möglichst klein werde. Der sicherste Weg dahin zu gelangen, besteht darin, dem Apparat beträchtliche Dimensionen zu geben. Man verlangt auch die Erkaltungsgeschwindigkeit des Calorimeters, wenn man dasselbe in ein zweites sehr dünnwandiges Metallgefäß stellt, welches inwendig mit zerzupfter Baumwolle oder Schwandaunen ausgefüllt ist.

2. Eine zweite noch unsichrere Berichtigung entspringt daraus, dass der Hals, welcher den Dampf in das Schlangenrohr leitet, ihm zu gleicher Zeit ebenfalls eine gewisse Wärmemenge durch innere Leistungsfähigkeit zuführt. Bei der gewöhnlichen Operationsweise ist es unmöglich, diese Berichtigung mit einiger Sicherheit zu bestimmen.

Die störende Wärmemenge, die somit herbeigeführt wird, verändert sich mit der Lage des Kniees b am Halse. Vom Theil ab des Halses kann angenommen werden, er werde erhitzt durch den Theil des Dampfs, welcher sich längs seinen Wänden verdichtet, und in die Retorte zurückfließt. Vorausgesetzt nun, kein Dampftheilchen überschreite die Ebene $\alpha\beta$, welche durch b geht, so würde dennoch das Calorimeter eine gewisse Wärmemenge erhalten die ihm durch innere Leistungsfähigkeit längs der Röhre bc zukäme.

Offenbar wird diese Wärmeportion ein Maximum seyn, wenn das Knie b sich dicht am Eintritt in das Calorimeter befindet; dagegen wird sie abnehmen in dem Maafse als man bc länger macht; sie wird auch abnehmen, wenn man den Hals bc aus einer die Wärme schlecht leitenden Substanz fertigt.

Wenn aber bc eine merkliche Länge hat, kommt eine Fehlerquelle hinzu, die im entgegengesetzten Sinne wie die erste wirkt. Jede Dampfportion, welche die Gränze $\alpha\beta$

überschreitet, wird als wirkend auf das Calorimeter angesehen. Allein ein Theil der Wärme, welcher dieser Dampf auf seinem Wege in dem Halse *bc* abgiebt, geht durch Strahlung und durch Contact mit der äusseren kalten Luft verloren. Dieser Wärmeverlust ist um so grösser, je länger der Theil *bc* der Röhre ist. Man begreift also leicht, dass es bei jedem mit einer bestimmten Flüssigkeit gemachten Versuch eine solche Lage des Halses *b* giebt, dass der aus der ersten Quelle entspringende Wärmegewinn, und der von der zweiten herrührende Wärmeverlust einander compensiren; allein es hält schwer, diese Lage *a priori* zu bestimmen.

3. Der Dampf, welcher in das Calorimeter dringt, schleppt nothwendigerweise flüssige Theilchen mit sich. Selbst angenommen, der Dampf wäre im Kessel vollkommen trocken, wird er doch am Ort des Eintritts in den Hals *ab* und bei Durchstreichung desselben nothwendig eine Erkaltung erleiden, welche veranlasst, dass ein Theil des Dampfs in den flüssigen Zustand übergeht. Der grössere Theil dieser Flüssigkeit fliesst längs den Wänden in den Kessel zurück; allein ein beträchtlicher Theil bleibt in Nebelgestalt und wird durch den gasigen Strom zum Calorimeter hineingeführt.

Der eben bezeichnete Uebelstand zeigt sich besonders zu Anfang und zu Ende des Versuchs. Zu Anfang ist noch viel Luft in der Retorte und diese Luft wird durch den sich entwickelnden Dampf ausgetrieben; allein in dem sie durch das Schlangenrohr entweicht, führt sie nothwendig eine gewisse Menge von darin sich verdichtendem Dampf mit fort. Die durch diese Verdichtung gelieferte Wärme wird nicht in Rechnung gezogen, weil man die Anfangstemperatur t_0 erst in dem Moment aufzuzeichnen beginnt, da die Destillation sehr kräftig geworden ist. Ueberdies ist in den ersten Augenblicken der Destillation das Rohr *ab* noch nicht sehr heiss; es findet darin eine reichliche Verdichtung von Dampf statt und nothwendig wird viel Flüssigkeit hineingerissen. Gewöhnlich bricht man den Versuch dadurch

ab, dass man das unter dem Kessel befindliche Feuer entfernt; allein die Destillation hört nicht augenblicks auf, sie wird nur allmälig schwächer und in den letzten Momenten der Destillation treten analoge Störungen ein, wie sie zu Anfange statthatten.

4. Bei den Versuchen zur Bestimmung der latenten Wärme des Dampfs unter beträchtlicheren Drucken als dem der Atmosphäre, entwickelt sich der Dampf im Kessel unter hohem Druck; allein so wie dieser Dampf aus dem Kessel in das zum Calorimeter führende Rohr tritt, sinkt sein Druck auf den der Atmosphäre herab. Schwer zu sagen ist aber, was bei dieser ungeheuren Ausdehnung des Dampfs vorgeht. Es kann dabei ein bedeutender Wärmeverlust stattfinden, besonders wenn das Leitrohr eine grosse Länge hat, wie das unvermeidlich der Fall ist, wenn man zu diesem Versuch den Kessel einer Dampfmaschine benutzt.

Es scheint mir durchaus nothwendig, dass der Dampf bis in das Schlangenrohr mit der Spannkraft fortgeführt werde, die er im Kessel besitzt.

5. Das im Kasten *B* des Schlangenrohrs aufgefangene Wasser besitzt nicht genau einerlei Temperatur mit dem das Calorimeter umgebenden Wasser, im Moment, wo man die Temperatur des letzteren aufzeichnet. Sind die Versuche bloß unter dem Druck der Atmosphäre gemacht, so lässt sich der Temperatur-Unterschied ziemlich genau schätzen durch Angabe eines kleinen Thermometers, dessen Behälter in die Mitte des Kastens *B* gebracht ist; allein dieses Mittel ist nicht mehr anwendbar, wenn die Verdichtung des Dampfs unter hohem Druck geschieht.

(Fortsetzung im nächsten Heft.)

V. Ueber die Trennung der Phosphorsäure von den Basen überhaupt, und besonders von der Thonerde; von Heinrich Rose.

Seit längerer Zeit war es mein Bemühen, eine Methode aufzufinden, durch welche man in Mengungen von phosphorsauren Salzen, die jedwede Modification der Phosphorsäure enthalten, diese Säure so abscheiden kann, dass sie nicht nur mit großer Genauigkeit ihrer Menge nach zu bestimmen ist, sondern dass man nach Abscheidung derselben, auch die Basen genau, leicht und ohne durch die Abscheidungsmittel der Phosphorsäure verunreinigt zu werden, zu unterscheiden im Stande ist.

Dieses Bemühen glückte mir nur zum Theil, indem es nach einer von mir vorgeschlagenen Methode nur gelang die starken Basen, oder diejenigen, deren neutrale salpetersauren Verhindungen durch die Kochhitze des Wassers nicht zersetzt werden, von der Phosphorsäure vollkommen zu trennen, während schwache Basen, namentlich Eisenoxyd und Thonerde, nach dieser Methode von der Phosphorsäure nur zum Theil und gewöhnlich nur zum kleinsten Theile geschieden werden konnten¹⁾.

Die Modification, welche die von mir vorgeschlagene Methode bei Anwesenheit von Eisenoxyd erleiden muss, ist keine bedeutende, und durch die Anwesenheit dieser Base bleibt der Gang der Untersuchung im Allgemeinen derselbe, indem der Theil des Eisenoxyds, welcher gemeinschaftlich mit der Phosphorsäure gewonnen wird, leicht von derselben durch Schmelzen mit kohleusaurem Alkali getrennt werden kann.

Durch die Gegenwart der Thonerde hingegen vermehren sich bei Anwendung der von mir vorgeschlagenen Methode die Schwierigkeiten so, dass sie nicht mehr anwendbar ist, und ein anderer Gang der Untersuchung eingeschlagen werden muss.

1) Pogg. Ann. Bd. 76, S. 252.

Bei vielen Untersuchungen phosphorsaurer Verbindungen, namentlich bei denen der Asche organischer Substanzen, kommt Thonerde nicht vor, denn bis jetzt hat man noch nicht mit Sicherheit Thonerde in den Vegetabilien und in den animalischen Körpern gefunden. Bei der Analyse dieser Verbindungen kann daher mit Vortheil die früher von mir vorgeschlagene Methode angewandt werden.

In mehreren Gebirgsarten hingegen finden sich Einmengungen von phosphorsauren Salzen, die man bisher bei den Untersuchungen fast immer übersehen hat. Schon vor langer Zeit machte mich mein Bruder darauf aufmerksam, dass man in vielen Basalten eine deutliche Einmengung von Apatit bemerken kann, und dass dieses Mineral überhaupt weit mehr verbreitet sey, als man es bisher angenommen hat. Unstreitig mag die grosse Fruchtbarkeit eines Bodens, der aus verwittertem Basalte besteht, von dieser Einmengung des Apatits herrühren.

Wird ein solcher Basalt im fein gepulverten Zustande mit einer verdünnten Säure behandelt, so löst diese, unter Zurücklassung von Kieselsäure und von dem durch Säuren nicht zersetzbarem Theile der Basalte, den Apatit auf, nebst den in Säuren auflöslichen Bestandtheilen des zersetzen zeolithartigen Minerals, unter welchen sich immer Thonerde befindet.

Man kann jetzt vermittelst des molybdänsauren Ammoniaks mit Leichtigkeit die saure Auflösung auf einen Gehalt von Phosphorsäure prüfen, um bei der quantitativen Untersuchung dieselbe, auch wenn sie in sehr kleiner Menge vorhanden seyn sollte, nicht zu übersehen.

Diese quantitative Bestimmung hat aber ihre Schwierigkeiten. Wenn das Mineral durch verdünnte Salpetersäure zersetzt worden ist, so wäre bei Abwesenheit von Thonerde der einfachste Gang der Untersuchung der, die Basen durch metallisches Quecksilber von der Phosphorsäure auf die Weise abzuscheiden, wie ich dies früher gezeigt habe. Selbst kleine Mengen von Phosphorsäure würde man nach dieser Methode mit Sicherheit bestimmen können.

Da aber Thonerde ein fast nie fehlender Bestandtheil in dem durch Säuren zersetzbaren zeolithartigen Theile der Basalte und anderer Gebirgsarten ist, so kann die angeführte Methode der Untersuchung nicht angewendet werden. Wenn die salpetersaure Auflösung des Minerals mit metallischem Quecksilber im Wasserbade abgedampft und die trockne Masse mit Wasser behandelt wird, so löst sich, während die Phosphorsäure, mit Quecksilberoxyd verbunden, so wie eine gewisse Menge von Thonerde und von Eisenoxyd ungelöst zurückbleibt, ein grosser Theil der Thonerde gemeinschaftlich mit den starken Basen auf. Die Auflösung ist trübe und wird nicht klar durch Filtriren, sie enthält deshalb Phosphorsäure. Wenn man daher, wie auch bei Gegenwart von Eisenoxyd, darauf rechnen muss, die Thonerde weder ganz mit den starken Basen, noch in den unlöslichen Quecksilbersalzen zu erhalten, so ist es doch nicht anzurathen, die Untersuchung weiter fortzusetzen, weil sich mit den unlöslichen Quecksilbersalzen nicht vollkommen die ganze Menge der Phosphorsäure abgeschieden hat.

Es wurde zu der trüben Flüssigkeit Chlorammonium hinzugefügt. Die Flüssigkeit liess sich jetzt vollkommen klar filtriren; das Filtrat gab mit Schwefelwasserstoffgas noch eine Fällung von Schwefelquecksilber, aber die von demselben getrennte Auflösung enthielt neben der Thonerde auch noch etwas Phosphorsäure.

Auch wenn man zu der Auflösung der phosphorsauren Thonerde in Salpetersäure außer metallischem Quecksilber noch Kieselsäure setzt, und auf die gewöhnliche Weise im Wasserbade bis zur Trockniß abdampft, so geht, wenn man die trockne Masse mit Wasser behandelt, die Flüssigkeit, welche von den unlöslichen Quecksilbersalzen abfiltrirt wird, trübe durchs Filtrum.

Bisweilen indessen glückte es, durch Zusetzen von Kieselsäure, namentlich einer böchst fein zertheilten, wie man sie durch Zersetzung des Fluorkieselgases vermittelst Wassers erhält, eine von den unlöslichen Quecksilbersalzen ab-

filtrirte klare Flüssigkeit zu erhalten, aber sie enthielt immer etwas Phosphorsäure. Es ist nämlich in diesem Falle sehr schwer beim Abdampfen im Wasserbade vollständig die überschüssige Salpetersäure wegzuschaffen. Wenn sich auch durch Erhitzen im Wasserbade basische salpetersaure Thonerde bildet, so wird an andern Stellen das metallische Quecksilber durch die Umbüllung der Kieselsäure zu sehr gegen die Einwirkung der Säure geschützt.

Es wurde phosphorsaure Thonerde in Salpetersäure gelöst, und mit einer Auflösung von kieselsaurem Kali (*Liquor silicum*) versetzt. Durch einen Zusatz von geringen Mengen desselben wurde Kieselsäure ausgeschieden, die aber, wenn so viel von der Auflösung hinzugefügt wurde, dass das Ganze alkalisch reagirte, sich auflöste. Durch Zusetzen von Salpetersäure schied sich kieselsaure Kalio-Thonerde aus, die aber durch mehr Säure wieder aufgelöst wurde. Nach Hinzufügung von metallischem Quecksilber wurde Alles im Wasserbade auf die bekannte Weise bis zur Trockniss abgedampft. Auch diesmal wurde, als die trockne Masse mit Wasser behandelt wurde, eine klare Flüssigkeit erhalten, welche eine grosse Menge von Thonerde enthielt, aber auch, und zwar aus den oben angeführten Gründen, etwas Phosphorsäure.

Nach mehreren vergeblichen Versuchen musste ich es aufgeben, bei Gegenwart von Thonerde die phosphorsauren Verbindungen auf die von mir vorgeschlagene Art und Weise vermittelst Salpetersäure und metallischen Quecksilbers zu untersuchen. Ich ging deshalb zu einer ganz andern Methode über.

Bei meinen früheren Untersuchungen über die Phosphorsäure hatte sich gefunden, dass eine wässrige Auflösung derselben durch kohlensaure Baryterde nicht vollständig gefällt werden kann. Dessen ungeachtet konnte phosphorsaure Magnesia, in Chlorwasserstoffsaure gelöst, vermittelst kohlensaurer Baryterde vollständig zersetzt, und alle Phosphorsäure mit der Baryterde abgeschieden werden,

während die ganze Menge der Magnesia in der Auflösung bleibt¹⁾).

Diese Untersuchungen, weiter ausgeführt, führten endlich zu einer Methode, die mit vielem Vortheil bei der quantitativen Analyse complicirt zusammengesetzter phosphorsaurer Verbindungen, welche Thonerde enthalten, angewandt werden kann.

Wenn man Phosphorsäure, in Wasser gelöst, mit einem Ueberschusse von kohlensaurer Baryterde in der Kälte unter häufigem Umrühren digerirt, so erhält man in der filtrirten Flüssigkeit nach fünf Tagen noch sehr deutliche Reactionen von Phosphorsäure. Die Menge derselben nimmt zwar ab, je länger die kohlensaure Baryterde mit der Säure in Berührung ist, aber selbst nach einer Digestion von vier Wochen können in der filtrirten Auflösung, die übrigens gegen Lackmuspapier nicht sauer reagirt, vermittelst des molybdänsauren Ammoniaks noch deutliche, wie wohl geringe Spuren von Phosphorsäure wahrgenommen werden. Auch wenn nach dieser Zeit die Flüssigkeit mit der überschüssigen kohlensauren Baryterde gekocht wird, so werden diese Spuren der Phosphorsäure nicht gefällt, ein Beweis, dass nicht etwa etwas phosphorsaure Baryterde durch freie Kohlensäure aufgelöst erhalten worden war.

Es ist möglich, dass durch eine Digestion von noch längerer Zeit die letzten Spuren von Phosphorsäure durch die kohlensaure Baryterde abgeschieden werden können. Aber in jedem Falle würde diese Abscheidung mit so vielem Zeitverluste verknüpft seyn, dass sie schon deshalb nicht ausführbar wird.

Versetzt man aber eine Auflösung von Phosphorsäure mit Salpetersäure oder mit Chlorwasserstoffsäure, verdünnt das Ganze mit Wasser und behandelt es mit kohlensaurer Baryterde in der Kälte, so ist nach kurzer Zeit, nach zwei Tagen, die ganze Menge der Phosphorsäure so vollständig abgeschieden, dass man keine Spur davon in der filtrirten

1) Pogg. Ann. Bd. 76, S. 228.

Flüssigkeit vermittelst des molybdänsauren Ammoniaks auffinden kann. — Es muß sich also immer erst ein auflösliches Baryterdesalz bilden, wenn die Phosphorsäure gänzlich abgeschieden werden soll.

Löst man daher ein phosphorsaures Salz in Chlorwasserstoffsaure auf, und behandelt die mit Wasser verdünnte Lösung mit kohlensaurer Baryterde, so wird in jedem Falle die ganze Menge der Phosphorsäure abgeschieden. Die Base, welche mit derselben verbunden war, bleibt aber aufgelöst, wenn sie eine starke ist; sie wird aber gemeinschaftlich mit der Phosphorsäure gefällt, wenn sie zu den schwächeren gehört, und aus den Auflösungen ihrer anderen Salze durch kohlensaure Baryterde niedergeschlagen werden kann.

Eine lange Reihe von Versuchen hat diese Erfahrung auf das vollständigste bestätigt.

Phosphorsaure Thonerde, in Salpetersäure gelöst, wurde 24 Stunden in der Kälte mit kohlensaurer Baryterde digerirt. Die filtrirte Flüssigkeit enthielt keine Spur von Phosphorsäure. Obgleich sie aber auch keine Thonerde enthielt, so gab sie doch durch Uebersättigung mit Ammoniak einen starken Niederschlag, der aber nur aus kohlensaurer Baryterde bestand, die in der Flüssigkeit in Kohlensäure aufgelöst enthalten war. Wurde aber die Baryterde vermittelst Schwefelsäure entfernt, so konnte keine Thonerde in der Auflösung aufgefunden werden.

Phosphorsaures Eisenoxyd, in Salpetersäure gelöst, verhielt sich ähnlich. Nachdem die mit Wasser verdünnte Auflösung mit kohlensaurer Baryterde digerirt worden war, konnte in der filtrirten Auflösung weder Phosphorsäure noch Eisenoxyd wahrgenommen werden.

Phosphorsaures Wismuthoxyd in Salpetersäure gelöst, wird durch kohlensaure Baryterde ebenfalls vollständig in der Kälte gefällt. Die filtrirte Flüssigkeit enthielt weder Phosphorsäure noch Wismuthoxyd.

Phosphorsaures Kupferoxyd. Wird die Auflösung eines auflöslichen Kupferoxydsalzes mit kohlensaurer Baryterde

in der Kälte digerirt, so wird zwar der größte Theil des Kupferoxyds gefällt; eine geringe Menge bleibt aber aufgelöst. Durchs Kochen erst, wodurch das gefällte Kupferoxyd schwarz wird, erfolgt eine vollständige Ausscheidung. — Löst man aber phosphorsaures Kupferoxyd in Salpetersäure auf, und behandelt die mit Wasser verdünnte Lösung mit kohlensaurer Baryterde, so wird schon in der Kälte die ganze Menge des Kupferoxyds, sowie auch die Phosphorsäure niedergeschlagen.

Phosphorsaures Uranoxyd. Aus den Auflösungen seiner auflöslichen Salze wird das Uranoxyd in der Kälte vollständig durch kohlensaure Baryterde gefällt. Es bildet sich keine auflösliche Verbindung von Uranoxyd mit kohlensaurer Baryterde, selbst bei Gegenwart von etwas freier Kohlensäure: Wird eine nicht zu verdünnte Auflösung von salpetersaurem Uranoxyd mit kohlensaurer Baryterde behandelt, so bildet sich sogleich durch Ausscheidung des voluminösen Uranoxydhydrats ein dicker Schleim. — Auch die Auflösung des phosphorsauren Uranoxyds in Salpetersäure wird durch kohlensaure Baryterde so vollständig niedergeschlagen, dass nach einiger Zeit in der filtrirten Flüssigkeit weder Spuren von Uranoxyd noch von Phosphorsäure wahrgenommen werden konnten.

Phosphorsaures Natron. Aus der Auflösung des phosphorsauren Salzes wird durch kohlensaure Baryterde die Phosphorsäure nicht gefällt. Selbst durch eine Digestion von vier Wochen war in der filtrirten Lösung dem Anschein nach ebenso viel Phosphorsäure als in der ursprünglichen Auflösung enthalten. Setzt man aber zu derselben Salpetersäure, so wird durch kohlensaure Baryterde die Phosphorsäure gänzlich in der Kälte gefällt. Eine sehr geringe Menge von hinzugefügter Salpersäure bewirkt noch keine gänzliche Ausscheidung der Phosphorsäure; es muss eine hinlängliche Menge des auflöslichen Baryterdesalzes sich erst bilden, um die Phosphorsäure vollkommen niederszuschlagen. Wendet man statt der Salpetersäure Chlorwasserstoffsäure an, so ist der Erfolg ganz derselbe. Durch

Hinzufügung von Essigsäure aber geht die Abscheidung der Phosphorsäure sehr langsam von statten, aber nur weil die Essigsäure sehr langsam auf die kohlensaure Baryterde einwirkt. Die Flüssigkeit blieb lange sauer; so lange dies der Fall war, kann man auch natürlich Phosphorsäure nach dem Filtriren in derselben wahrnehmen. Erst nach einer Digestion in der Kälte von länger als einer Woche reagierte die Flüssigkeit neutral, und nach dem Filtriren wurde sie vollkommen rein von Phosphorsäure befunden.

Eine Auflösung von pyrophosphorsaurem Natron wird auch durch eine sehr lange Digestion mit kohlensaurer Baryterde nicht zersetzt. Diese setzt sich aber aus der Flüssigkeit als eine harte etwas klebrige Masse ab, welche sehr schwer durch Umrühren zu zertheilen war. Es mag hier eine Doppelverbindung entstanden seyn, wie sie das pyrophosphorsaure Natron leicht zu bilden pflegt.

Aus phosphorsaurem Natron, gemengt mit phosphorsaurer Thonerde und beide in Salpetersäure gelöst, wurde durch Behandlung mit kohlensaurer Baryterde die ganze Menge der Phosphorsäure und der Thonerde niedergeschlagen, während das Natron aufgelöst blieb.

Phosphorsaures Natron, phosphorsaure Magnesia und phosphorsaure Thonerde, alle in Salpetersäure gelöst, wurden durch kohlensaure Baryterde so zersetzt, daß Natron und Magnesia aufgelöst blieben, und die Thonerde mit der Phosphorsäure gefällt wurden.

Phosphorsaure Kalkerde. Das durch Fällung erhaltene nicht geglühte Salz in Salpetersäure gelöst, wird durch kohlensaure Baryterde vollständig zersetzt. In der filtrirten Flüssigkeit ist keine Phosphorsäure zu entdecken. Bei einer quantitativen Untersuchung der phosphorsauren Kalkerde kann nur die Bestimmung der Phosphorsäure genau geschehen; die der Kalkerde hat aber Schwierigkeiten wegen der Trennung derselben von der Baryterde. Nachdem der unlösliche Rückstand von der aufgelösten Kalkerde getrennt worden war, wurde er in Chlorwasserstoffsäure gelöst, die Baryterde durch Schwefelsäure entfernt, und die

ge-

gelöste Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt. Aus 1,281 Grm. nicht gebrühter phosphorsaurer Kalkerde, die 0,948 Grm. gebrühter $\text{Ca}^2 \text{P}$ gegeben haben würden, erhielt Hr. Weber 0,808 Grm. $\text{Mg}^2 \text{P}$, also 54,32 Proc. Phosphorsäure vom gebrühten Salze. Der Berechnung nach sind 55,9 Proc. darin enthalten. Als aus der Auflösung, welche die Kalkerde enthieilt, die Baryerde vermittelst Schwefelsäure fortgeschafft wurde, wurde etwas weniger Kalkerde erhalten, als der Berechnung nach erhalten werden sollte, weil die Trennung der schwefelsauren Kalkerde von der schwefelsauren Baryerde durch Wasser mit vielen Schwierigkeiten verknüpft ist.

Wird phosphorsaure Kalkerde in Chlorwasserstoffssäure gelöst, so kann auch aus dieser Lösung die Phosphorsäure vollständig durch kohlensaure Baryerde gefällt werden.

Löst man dieselbe in Essigsäure auf, so gelingt auch dann noch die gänzliche Trennung der Phosphorsäure von der Kalkerde vermittelst der kohlensauren Baryerde. Man muss aber in diesem Falle das Ganze bei weitem länger mit einander in Berührung lassen, als wenn man die phosphorsaure Kalkerde in Salpetersäure oder in Chlorwasserstoffssäure gelöst hätte. Während in letzterem Falle eine Digestion in der Kälte von wenigen Tagen nothwendig ist, wurden bei Anwendung von Essigsäure nicht weniger als 19 Tage erforderlich, um alle Phosphorsäure vollständig zu fällen. Es dauerte schon sehr lange, ehe die Flüssigkeit aufhörte, sauer zu reagiren.

Wenn statt reiner phosphorsaurer Kalkerde Apatit, mit anderen Substanzen gemengt, der Untersuchung unterworfen werden soll, so kann nach Auflösung der Verbindung in Salpetersäure oder in Essigsäure zuerst der Chlorgehalt des Apatits durch salpetersaure Silberoxydauflösung bestimmt werden.

Wird pyrophosphorsaure Kalkerde, ($\text{Ca}^2 \text{P}$) in der Kälte in Salpetersäure gelöst, und die Auflösung mit kohlensaurer Baryerde behandelt, so dauert es lange, ehe die Phos-

phorsäure von der Kalkerde getrennt und vollständig abgeschieden ist. Es war dazu eine Digestion von 8 Tagen nothwendig, aber dann war die filtrirte Flüssigkeit vollständig frei von Phosphorsäure.

Aus allen diesen Thatsachen geht hervor, dass die kohlensaure Baryterde sich vortrefflich dazu eignet, die Phosphorsäure aus den sauren Auflösungen ihrer Salze zu fällen, und von den starken Basen abzuscheiden. Sie kann daher sehr gut zur Abscheidung der Thonerde angewandt werden, wenn diese, mit Phosphorsäure verbunden, von andern phosphorsauren Basen zu trennen ist.

Es wird dadurch die Phosphorsäure von sämmtlichen Basen, nebst der Thonerde und anderen schwachen Basen gefällt, während die starken Basen aufgelöst bleiben. Die Trennung der ganzen Menge der Phosphorsäure von der Thonerde und den andern schwachen Basen ist dann ferner noch mit Schwierigkeiten verbunden. Sie gelingt am besten, wenn man aus der Masse, die Phosphorsäure und Thonerde enthält, nach den Vorschriften von Berzelius und Fuchs die Thonerde durch Kieselsäure abscheidet.

Es wird zweckmässig seyn, hier etwas ausführlich den Gang der Untersuchung bei der Trennung mehrerer phosphorsaurer Salze vermittelst kohlensaurer Baryterde zu beschreiben, welche von Hrn. Weber ausgeführt worden ist, um die Genauigkeit der Methode zu prüfen. Bei dieser Beschreibung soll mehrerer Vorsichtsmärsregeln Erwähnung gehan werden, die nothwendig sind, um ein genaues Resultat zu erhalten.

Es wurden zur Untersuchung angewandt:

0,259 Grm. phosphorsaure Thonerde, Al^3P

0,110 „ phosphors. Eisenoxyd, FeP

0,379 „ phosphors. Magnesia, Mg^2P

0,548 „ phosphorsaure Kalkerde, Ca^2P

0,756 „ phosphorsaures Natron, Na^2P

2,052 Grm.

Nach dem Glühen wurden diese Salze in Salpetersäure gelöst, und die Auflösung mehrere Stunden ziemlich stark erwärmt, um die Pyrophosphorsäure der Salze in Phosphorsäure zu verwandeln.

Nach dem vollständigen Erkalten wurde die Lösung mit Wasser verdünnt, und so lange mit kohlensaurer Baryterde versetzt, bis die Flüssigkeit vollständig neutral reagierte. Das Ganze blieb unter öfterem Umrühren drei Tage hindurch stehen, wurde dann filtrirt, und das Ungelöste mit kaltem Wasser ausgesüsst. Das Auswaschen erfordert ziemlich lange Zeit. Da in dem Ungelösten kohlensaure Baryerde enthalten ist, und diese an sich und besonders in Flüssigkeiten, die freie Kohlensäure enthalten, etwas auflöslich ist, so ist es nicht möglich, es dahin zu bringen, dass dies Waschwasser beim Verdampfen auf Platinblech keinen Rückstand hinterlässt. Um nun zu sehen, wenn man mit dem Auswaschen aufhören kann, verfährt man am besten auf folgende Weise: Wenn der Rückstand, den das Waschwasser beim Abdampfen hinterlässt, nur sehr gering ist, so sammelt man von demselben eine nicht zu geringe Menge, und fällt aus dieser die Baryerde durch Schwefelsäure. Nach dem Filtriren der schwefelsauren Baryerde übersättigt man mit Ammoniak, und setzt zu der Flüssigkeit Oxalsäure. Wenn die zu untersuchende Verbindung Kalkerde enthält, wie dies fast immer der Fall ist, so zeigt sich, wenn das Auswaschen noch nicht vollendet war, nach einiger Zeit eine Trübung durch oxalsaure Kalkerde. Man muss dann so lange mit dem Aussüßen fortfahren, bis keine oxalsaure Kalkerde mehr gefällt wird. Ist keine Kalkerde in der zu untersuchenden Verbindung enthalten, so findet das Auswaschen mit bei weitem größerer Leichtigkeit statt.

Die vom Ungelösten abfiltrirte Flüssigkeit wurde nebst dem Waschwasser zur Entfernung der aufgelösten Baryerde mit Schwefelsäure versetzt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltrirt und ausgewaschen. Dieses Auswaschen ist mit großen Schwierigkeiten verbunden, wenn der Niederschlag schwefelsaure Kalkerde enthält. Es gelingt

dieses besser, wenn zur Auflösung der zu untersuchenden Verbindung Chlorwasserstoffsäure statt Salpetersäure angewandt worden ist, und wenn man zum Auswaschen sich nicht des reinen Wassers bedient, sondern eines solchen, welches mit Chlorwasserstoffsäure versetzt worden ist. Hierbei aber tritt ein Uebelstand ein, den ich schon früher bei mehreren Gelegenheiten wahrgenommen habe. Die schwefelsaure Baryterde ist nämlich nicht ganz vollkommen unlöslich in sehr vielem Wasser, das Säuren, namentlich Königswasser, enthält. Durch das sehr lange Zeit hindurch fortgesetzte Waschen mit saurem Wasser löst sich daher eine höchst geringe Menge derselben auf.

Die von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Ammoniak übersättigt. Sie muss vollkommen klar bleiben, denn alle Phosphorsäure ist durch die kohlensaure Baryterde abgeschieden worden. Sie wurde mit Oxalsäure versetzt und die oxalsaure Kalkerde nach einiger Zeit abfiltrirt. Die filtrirte Lösung wurde in einer Platinschale abgedampft. Beim Concentriren setzte sich ein körniger Niederschlag ab; er bestand, wie sich nachher erwies, vorzüglich aus schwefelsaurer Baryterde. Er wurde zu der oxalsauren Kalkerde hinzugefügt, und diese in kohlensaure Kalkerde verwandelt. Beim Auflösen derselben in Chlorwasserstoffsäure blieb eine geringe Menge von schwefelsaurer Baryterde ungelöst. Sie wurde abfiltrirt, worauf aus der Lösung die Kalkerde als oxalsaures Salz von Neuem gefällt wurde.

Durch das Aussüsse[n] der grossen Menge der schwefelsauren Baryterde mit Wasser, das mit Chlorwasserstoffsäure versetzt worden war, enthielt die von dem Niederschlage getrennte Flüssigkeit eine grosse Menge von freier Säure. Durch das Uebersättigen derselben mit Ammoniak entstand eine grosse Menge von ammoniakalischen Salzen, die das Eindampfen der Flüssigkeit zur Trockniß außerordentlich erschwerten. Das spätere Verjagen derselben aus der trocknen Masse war ebenfalls mit vielen Unannehmlichkeiten verbunden. Es wäre daher besser gewe-

sen, nach dem Filtriren der grossen Menge der schwefelsauren Baryterde die Flüssigkeit durch Eindampfen zu concentriren, und den grössten Theil der freien Säure zu verflüchtigen, ehe man mit Ammoniak übersättigte. Der Rückstand besteht dann aus schwefelsaurer Kalkerde, schwefelsaurer Magnesia und schwefelsauren Alkalien und einer sehr geringen Menge von schwefelsaurer Baryterde, die bei der Behandlung mit Wasser ungelöst bleibt, und durch Filtriren abgesondert werden könnte. Zur Sättigung der filtrirten Flüssigkeit würde man dann nur eine geringere Menge von Ammoniak nöthig haben, worauf man die Kalkerde abscheiden würde, die frei von schwefelsaurer Baryterde erhalten werden würde.

Die von der oxalsauren Kalkerde getrennte Flüssigkeit wurde abgedampft und der trockne Rückstand geglüht. Er löste sich klar in Wasser auf; die Auflösung wurde zur Entfernung der Schwefelsäure mit essigsaurer Baryterde versetzt. In der von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirten Lösung wurden die essigsauren Salze durchs Glühen in kohlensaure Salze verwandelt, und das kohlensaure Natron von der Magnesia durch Wasser getrennt.

Der bei der Behandlung der sauren Lösung der zu untersuchenden phosphorsauren Salze mit kohlensaurer Baryterde erhaltene unlösliche Rückstand enthielt die ganze Menge der Phosphorsäure, der Thonerde und des Eisenoxyds. Er wurde mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt, wobei ein körniges Pulver ungelöst zurückblieb, das sich endlich, nachdem die Auflösung abgegossen war, durch Digestion mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure löste. Aus den Lösungen, die vereinigt wurden, wurde nach Verdünnung mit Wasser die Baryterde durch Schwefelsäure gefällt.

Zu der Auflösung des unlöslichen Rückstands muß immer Chlorwasserstoffsäure angewandt werden, und nicht Salpetersäure, weil die Gegenwart dieser Säure im weiten Verlauf der Analyse mannigfaltige Nachtheile herbeiführt. Man muß übrigens bei der Auflösung, und bei der Fäl-

lung der Baryterde durch Schwefelsäure jeden unnöthigen Ueberschufs an Säure sorgfältig vermeiden, weil sonst die ferneren Operationen sehr erschwert werden. Denn die freie Säure muß mit kohlensaurem Natron gesättigt werden, und durch die grofse Menge der dadurch entstehenden Salze wird das Abdampfen der Flüssigkeiten, das vollständige Trocknen des Rückstands und das fernere Behandeln desselben mit Unannehmlichkeiten verknüpft. Man darf, nach dem Ausfallen der Baryterde die Flüssigkeit durchs Abdampfen nicht concentriren, um den Ueberschuss der freien Säure zu verjagen, weil dies einen Verlust von Phosphorsäure verursachen würde.

Die saure Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Natron neutralisirt. Es entstand hierbei eine Fällung von phosphorsaurer Thonerde und phosphorsaurem Eisenoxyd; ohne dieselbe abzusondern, wurde das Ganze bis zur Trockniß abgedampft, zuletzt im Wasserbade, damit nichts durchs Sprützen verloren gehen konnte. Der trockne Rückstand wurde vorsichtig in einem Agatmörser zerrieben, und so dann innig mit ungefähr der gleichen Menge sehr reiner Kieselsäure und der sechsfachen Menge kohlensauren Natrons vom Gewicht der angewandten phosphorsauren Salze gemengt. Das zuletzt noch in der Platinschale haftende wurde mit Wasser in einen Platintiegel gespült und darin abgedampft. In diesen Tiegel wurde darauf auch das Salzgemenge gebracht und in demselben geglüht. Es ist rathsam, einen möglichst großen Platintiegel anzuwenden, und diesen nur halb mit dem Salzgemenge zu füllen, da durch das Entweichen der Kohlensäure, ein Uebersteigen der Masse stattfinden kann, wenn der Tiegel zu klein ist. Man giebt anfangs nur eine gelinde Hitze, zuletzt aber erhöht man dieselbe bis zur starken Rothglut. Es ist nicht gerade nothwendig, daß die Masse schmelze, doch da durch das Schmelzen eine innige Mengung stattfindet, so muß man es zu beförtern suchen.

Die geglühte Masse wurde nach dem Erkalten mit Wasser aufgeweicht und so lange damit digerirt, bis das Un-

gelöste ein fein zertheiltes Pulver bildete. Man verdünnte sodann das Ganze mit vielem Wasser, und setzte eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak hinzu. Dadurch wird noch viel Kieselsäure gefällt; man filtrirt aber nicht früher, als bis die Flüssigkeit sich vollständig geklärt hat, da sonst die Kieselsäure leicht die Poren des Filtrums verstopft. Der Niederschlag wurde mit kaltem Wasser ausgewaschen, zu welchem etwas kohlensaures Ammoniak gesetzt worden war.

Die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit enthält die Phosphorsäure sämmtlicher Basen. Sie wurde mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt. Es darf hierdurch keine Kieselsäurē sich abscheiden; ist es doch der Fall, so hatte man keine hinreichende Menge von kohlensaurem Ammoniak hinzugefügt. Auch bei der nachherigen Uebersättigung mit Ammoniak darf keine Trübung eintreten, da diese von Thonerde herrühren würde, deren ganze Menge in dem Ungelösten enthalten seyn muss.

Aus der mit Ammoniak übersättigten Auflösung wird die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt.

Der ungelöste Rückstand, von welchem die Phosphorsäure haltige Flüssigkeit abfiltrirt worden war, wurde mit dem Filtrum in eine kleine Platinschale gebracht, mit Chlorwasserstoffsäure digerirt, und das Ganze im Wasserbade bis zur Trockniß abgedampft, der trockne Rückstand auf die bekannte Weise mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet, nach einiger Zeit Wasser hinzugefügt, und die Kieselsäure abfiltrirt.

Die getrennte Flüssigkeit enthielt außer Thonerde und Eisenoxyd noch eine sehr kleine Menge Kalkerde. Erstere Basen wurden daher durch Ammoniak niedergeschlagen, und aus der abfiltrirten Lösung fällte man durch Oxalsäure eine kleine Spur von Kalkerde, die zu der früher erhaltenen hinzugerechnet wurde.

Man kennt bis jetzt keine andere Methode Eisenoxyd und Thonerde von einander zu trennen, als durch Kalihy-

drat. Diese Trennung gelingt nur, wenn man das ungelöste Eisenoxyd mehrere Male mit Kalihydrat behandelt. Nachdem daher die Mengung beider Oxyde mit Kalihydrat in einer Platinschale gekocht worden war, ließ man das Eisenoxyd sich absetzen, goss die klare Flüssigkeit ab, und behandelte das Oxyd noch einmal mit Kalihydrat, welche Operation noch einige Mal wiederholt wurde.

Das Eisenoxyd wurde darauf nach der Auflösung in Chlorwasserstoffsäure durch Ammoniak gefällt. — Die Flüssigkeit, welche die Thonerde enthielt, wurde mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, mit Ammoniak neutralisiert und die Thonerde durch Schwefelammonium gefällt.

Die Untersuchung gab folgendes Resultat:

Natron	16,86
Kalkerde	11,11
Magnesia	6,67
Thonerde	5,11
Eisenoxyd	2,92
Phosphorsäure	56,38
	99,05.

In den angewandten phosphorsauren Salzen ist aber das procentische Verhältniss der Bestandtheile folgendes:

Natron	17,20
Kalkerde	11,75
Magnesia	6,78
Thonerde	5,31
Eisenoxyd	2,83
Phosphorsäure	56,13
	100,00.

Das erhaltene Resultat ist ein befriedigendes. Es würde vielleicht noch etwas genauer ausgefallen seyn, oder vielmehr die Analyse selbst würde hinsichtlich des Auswaschens mancher Niederschläge minder beschwerlich gewesen seyn, wenn zur Auflösung der phosphorsauren Salze Chlorwasserstoffsäure statt Salpetersäure angewandt worden wäre.

Man ersieht aber aus dem Gange der Untersuchung, dass sie beschwerlich ist und sehr viel Zeit erfordert. Sie

muss daher nur angewandt werden, wenn in den zu untersuchenden phosphorsauren Salzen Thonerde enthalten ist. Wenn diese fehlt, so ist die früher von mir beschriebene Methode, die Phosphorsäure von den Basen vermittelst Salpetersäure und metallischen Quecksilbers zu trennen, der vorgeschlagenen weit vorzuziehen.

Die jetzt vorgeschlagene Methode ist besonders beschwerlich und zeitraubend bei Anwesenheit von Kalkerde in den phosphorsauren Verbindungen. Fehlt diese, oder ist sie selbst nur in sehr geringer Menge vorhanden, so ist die Untersuchung mit bei weitem weniger Unannehmlichkeiten verknüpft. Aber gerade in den Fällen, wo sie angewandt werden muss, wenn Thonerde zugegen ist, pflegt Kalkerde fast nie zu fehlen.

VI. Ueber die verschiedenen Metaphosphorsäuren und zwei neue Säuren derselben Verbindungsproportion; von Th. Fleitmann.

Vor kurzem haben Henneberg und ich in Gemeinschaft eine Untersuchung über die Verbindungen der Phosphorsäure veröffentlicht¹⁾), durch die es uns gelungen seyn wird, die Aufmerksamkeit der Chemiker mit erhöhtem Interesse den seltsamen Erscheinungen zuzuwenden, die das Modificationswesen dieser merkwürdigen Säure bietet.

Das Gesamtgebiet der immer zahlreicher werdenden Modificationserscheinungen der Phosphorsäure lässt zwei wesentlich verschiedene Richtungen unterscheiden, in welchen sich die Fähigkeit dieser Säure über dasselbe erstreckt.

Die eine dieser Richtungen erhält ihren bildlichen Ausdruck durch die progressive Reihe derjenigen verschiedenen Phosphorsäureverbindungen, deren Säuren, als Haupt-

1) Liebigs Ann. Bd. 65, S. 304.

merkmal ihrer Verschiedenheit eine verschiedene Sättigungscapacität zeigen. Diese Reihe umfasst die Salze der dreibasischen gewöhnlichen Phosphorsäure, der zweibasischen Pyrophosphorsäure und der einbasischen Metaphosphorsäure, sowie die Salze der von Henneberg und mir aufgefundenen intermediären Glieder $4\text{PO}_5\text{6HO}$ und $5\text{PO}_5\text{6HO}$.

Die andere der angedeuteten Richtungen wird bezeichnet durch die Fähigkeit der Metaphosphorsäure bei Beibehaltung derselben Sättigungscapacität wiederum Säuren von den verschiedensten physikalischen und chemischen Eigenschaften zu constituiren. Diese Richtung der Modificationsfähigkeit wurde bis jetzt bloß bei der Metaphosphorsäure wahrgenommen. Die Salze der verschiedenen Säuren dieser Gruppe enthalten Säure und Base stets in demselben Verhältnis.

Die Arbeit von Henneberg und mir umfasste beide Richtungen.

Die erste betreffend suchten wir zunächst, auf Grund theoretischer Betrachtungen, zu zeigen, wie unzulässig die von Graham aufgestellte Formelnreihe für die nach ihrer Sättigungscapacität verschiedenen Phosphorsäuren sey. Der Reihe Grahams

3MO+PO_5 (für die gewöhnl. phosphors. Salze)

2MO+PO_5 (für die pyrophosphorsauren Salze)

MO+PO_5 (für die metaphosphors. Salze)

stellten wir die Reihe

6MO+2PO_5 (gewöhnl. phosphors. Salze)

6MO+3PO_5 (pyrophosphors. Salze)

6MO+6PO_5 (metaphosphors. Salze)

gegenüber, bei welcher die Säuren in ihrer Verbindung mit gleicher Menge Basis verglichen werden. Wir zeigten die Existenz der bis dahin fehlenden intermediären Glieder 6MO+4PO_5 und 6MO+5PO_5 und erhoben dadurch die Richtigkeit der Reihe über allen Zweifel.

Sodann gaben wir durch Beschreibung einer neuen, aus-

gezeichnet charakterisirten Modification der *Metaphosphorsäure* dem Modificationswesen der Phosphorsäure in dieser zweiten Richtung eine grössere Bedeutung. Der Metaphosphorsäure *Grahams* stellten wir als gleichwerthige, aber sonst ganz verschiedene Säuren die Säure des unlöslichen metaphosphorsauren Natronsalzes und die unserer krystallisirbaren Salze zur Seite. Für letztere zeigten wir die unzweideutige Forderung der allgemeinen Formel $3\text{MO} + 3\text{PO}_5$ für ihre wasserfreien Verbindungen und die Bedeutung, die in einer solchen polymeren Formel für die Constitution der Säure liegt, für die beiden anderen Metaphosphorsäuren machten wir einen gleichen, noch zu ermittelnden rationellen Ausdruck ihrer Verschiedenheit wahrscheinlich.

Ich habe den Gegenstand nach beiden Richtungen weiter verfolgt. Für die Wege, die ich in meiner Untersuchung eingeschlagen, war mir vornehmlich der Wunsch leitend, diejenige Aufklärung über die Constitution sämtlicher Phosphorsäuren zu erlangen, die es möglich mache, auf Grund der Kenntniß dieser verschiedenen Constitution eine neue umfassende Nomenclatur für dieselben aufzustellen und dadurch einem Bedürfniss abzuhelfen, das, sowie sich die Anzahl der Modificationen mehrt, ein immer dringenderes und unabweisbareres wird.

Für die Reihe der Phosphorsäuren von verschiedener Sättigungscapacität besitzen wir die *Graham'sche* Bezeichnung: gewöhnliche Phosphorsäure, Pyrophosphorsäure und Metaphosphorsäure; die Säuren $4\text{PO}_5 \cdot 6\text{HO}$ und $5\text{PO}_5 \cdot 6\text{HO}$ entbehren noch der Namen. Für die verschiedenen Modificationen der Metaphosphorsäure, die in ihren Salzen eine Verschiedenheit zeigen, so gross wie sie Säuren verschiedener Elemente nur immer zeigen können, besitzen wir ebenfalls keine Nomenclaturunterscheidung; alle theilen sich in den gemeinschaftlichen Namen Metaphosphorsäure. Eine solche Namenlosigkeit muss die nachtheiligsten Verwirrungen verursachen.

Ehe ich mich zu der Beschreibung der Resultate wende, die den Gegenstand des vorliegenden Theils meiner Unter-

suchung ausmachen, will ich mich zunächst über das Prinzip aussprechen, dass mich zu der Nomenclatur geführt, die ich für die Phosphorsäuremodifikationen vorzuschlagen gedenke. Die praktische Anwendung ergiebt sich nachher von selbst, und ich werde mich dadurch der Unannehmlichkeit überhoben sehen, bei jedesmaliger Anführung einer Säure oder eines Salzes den Gegenstand durch lästige Umschreibung zu bezeichnen.

Es ist keine leichte Sache für eine so zahlreiche Reihe von verschiedenen Körpern, wie die Phosphorsäuremodifikationen, bei denen bei aller Verschiedenheit die gewöhnlichen Anhaltspunkte für die Nomenclatur, namentlich die verschiedene elementare Zusammensetzung ganz fehlen, gleich bezeichnende und praktische Namen zu finden.

Unsere Wissenschaft kennt für solche Fälle sehr verschiedene Methoden der Benennung.

Wir besitzen für die verschiedenen Cyansäuren die Namen Cyansäure, Cyanursäure und Knallsäure. Diese Bezeichnungsweise ist ähnlich der, die den bisher bekannten drei Modificationen der Phosphorsäure die Namen gewöhnliche Phosphorsäure, Pyrophosphorsäure und Metaphosphorsäure gegeben hat.

Diese Benennung hat bisher ihrem Zwecke vollkommen genügt. Es liegt nahe dieselbe Bezeichnungsweise auf die übrigen neuen Glieder der Phosphorsäuremodifikationen auszudehnen. In der That hat Gerhardt bereits in einem Referat der Arbeit von Henneberg und mir für die verschiedenen Metaphosphorsäuren eine angemessene Recrurirung der bisherigen Namen versucht. Indem Gerhardt für die gewöhnliche Modifikation derselben den Namen Metaphosphorsäure lässt, schlägt er für die beiden anderen Modificationen die recht wohlklangenden Namen Para- und Isophosphorsäure vor.

Es bleiben indefs noch vier andere Modificationen zu benennen übrig. Die Aussicht auf noch gröfsen Zuwachs ist nicht genommen. Dürfte man nun auch vielleicht zugeben, dass man nie in Verlegenheit gerathen werde, um

die erforderlichen Para und Iso, so wird doch aus anderen Gründen eine solche Bezeichnungsweise durchaus verwerflich. Die erste Forderung, die man an eine gute Nomenclatur stellt, ist, dass sie dem Gedächtniss möglichst Unterstützung gewähre im Zurückhalten der Thatsachen, die sich an die Natur der benannten Körper knüpfen. Die Worte Meta, Pyro, Para und Iso sind aber in obiger Anwendung so wenig bezeichnend und sinnverschieden, dass gewifs das geübteste Gedächtniss schon bei der jetzigen Anzahl der Phosphorsäuren grosse Mühe haben würde, eine Verwechslung der Namen zu vermeiden.

Eine andere Bezeichnungsweise ist durch die Fürsprache Berzelius zur allgemeineren Anwendung gelangt. Es ist dies die von Frankenheim zuerst gebrauchte Unterscheidung der drei verschiedenen allotropischen Zustände des Schwefels als Alpha-, Beta- und Gammeschwefel. Auf die verschiedenen Modificationen der Phosphorsäure übertragen, lieferte sie die Namen Alpha-, Beta- und Gamma-phosphorsäure.

Diese Nomenclatur lässt an Einfachheit nichts zu wünschen übrig. Das Alphabet hat 24 Buchstaben und nicht leicht dürfte sich eine Modificationsreihe finden, für welche diese Zahl nicht ausreichte. So einfach diese Nomenclatur aber ist, ebenso entschieden ist sie zu verwerfen. Sie besitzt den Fehler der vorhin besprochenen im höchsten Grade. Wollte man so sehr die billigsten Forderungen des Gedächtnisses mifsachten, wie es bei der Anwendung dieser Bezeichnungsweise auf die Gesammtzahl der Phosphorsäure-modificationen der Fall seyn würde, so könnte man auch gleich das Princip derselben verallgemeinern, und sämmtliche chemische Verbindungen mit den Zahlen unseres Zahlensystems bezeichnen. Ich erinnere daran, wie schwierig es schon ist zu behalten, welche Modification der beiden Zinnoxyde mit dem Namen Alphazinnoxyd und welche mit dem Namen Betazinnoxyd belegt worden ist.

Eine rationelle wissenschaftliche Nomenclatur muss auf wesentliche Merkmale und Eigenschaften der zu benennen-

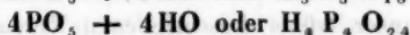
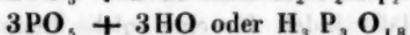
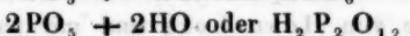
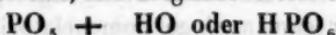
den Körper begründet seyn. Dieses Princip im Auge haltend, gelangt man bei der Betrachtung der verschiedenen Phosphorsäuren bald zu dem Schluss, dass nur in der Verschiedenheit ihrer inneren Constitution solche Anhaltspunkte zu finden sind, die einer alle Glieder umfassenden gleichförmigen Nomenclatur zu Grunde gelegt werden können. Alle übrigen Eigenschaften sind entweder zu unwesentlich oder bilden nur für einzelne Glieder unterscheidende Merkmale.

Sobald es gelungen ist, diese innere Verschiedenheit für jede Modification in Zeichen durch eine rationelle Formel wiederzugeben, so kann die Gestalt dieser Formeln die Grundlage für ihre Benennung bilden.

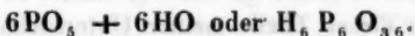
Die Resultate des vorliegenden Theils meiner Untersuchung zeigen aber aufs deutlichste, dass auch für diejenige Modificationsreihe der Phosphorsäure, deren Glieder sich nicht durch eine verschiedene Sättigungscapacität unterscheiden, eine solche durch die Formel ausdrückbare Verschiedenheit der Constitution existirt. Henneberg und ich haben bereits in der oben angegebenen Arbeit gezeigt, dass die von uns gefundene Modification der Metaphosphorsäure die rationelle Formel $3MO + 3PO_5$ für ihre wasserfreien Salze verlange. Die Doppelverbindungen, die die Salze dieser Säure unter einander eingehen, besitzen stets ein solches Verhältniss, dass sich 2 Atome des einen Salzes vereinigt finden mit 1 Atom des andern und ihre Formel eine der beiden Gestalten $2MO$, $MO + 3PO_5$ oder MO , $2MO + 3PO_5$ erhält. Dieses constante Verhältniss erklärt sich nur durch die Annahme einer durch jene rationelle Formel ausgedrückte polymerische Constitution der Säure. Dieselben Gründe, die für diese Säure zu der Formel $3PO_5 + 3HO$ führten, erheischen für zwei neue Säuren, deren Verbindungen in Folgendem beschrieben werden sollen, die Formeln $2PO_5 + 2HO$ und $4PO_5 + 4HO$. Es ist kein Zweifel daran dass auch bei den beiden noch übrigen Modificationen der Metaphosphorsäure der Grund ihrer Verschiedenheit von gleicher Bedeutung ist. Bereits sind An-

zeichen vorhanden, die mit großer Wahrscheinlichkeit auf die Formeln $\text{PO}_5 + \text{HO}$ und $6\text{PO}_5 + 6\text{HO}$ als die ihnen zukommenden hinweisen.

Die verschiedenen Metaphosphorsäuren stellen sich hier-nach als eine polymere desselben Radicals dar, die, je nach der Betrachtungsweise, die folgende Gestalt annimmt.



— — — —



Bei Zugrundelegung dieser Formelreihe wird die Bezeichnung der verschiedenen Metaphosphorsäuren eine höchst einfache. Sämtliche Säuren behalten zur Bezeichnung ihrer gleichen Sättigungscapacität den bisherigen Namen Metaphosphorsäure gemeinschaftlich. Die Unterscheidung geschieht durch Andeutung des Factors, der in der rationalen Formel der Säure das Polymerieverhältniss ihrer Atomgruppe und somit zugleich ihren wesentlichsten Charakter bezeichnet. Hierzu eignen sich vorzüglich die griechischen Zahlwörter *μονάς*, *δυάς*, *τριάς* u. s. w. in der bei solcher Anwendung üblichen Abkürzung. Es entstehen nach der Reihe die Namen:

Monometaphosphorsäure für $\text{PO}_5 + \text{HO}$

Dimetaphosphorsäure für $2\text{PO}_5 + 2\text{HO}$

Trimetaphosphorsäure für $3\text{PO}_5 + 3\text{HO}$

Tetrametaphosphorsäure für $4\text{PO}_5 + 4\text{HO}$

Hexametaphosphorsäure für $6\text{PO}_5 + 6\text{HO}$.

Diese Namen sind zum Theil nicht die wohlautendsten. Vornehmlich sind die Worte Tetrametaphosphorsäure und Hexametaphosphorsäure Mund und Ohr wenig genehm. Diese geringen Mängel verschwinden indefs gegen den aufserordentlichen Vortheil, den die Nomenclatur darin besitzt, dass in dem Namen sogleich die charakteristische Eigenschaft der Säure ausgedrückt liegt. Die Trimetaphosphorsäure liefert nur Doppelsalze, in welchen zwei

Aequivalente des einen Salzes verbunden sind mit ein Aequivalent des andern; die Doppelsalze der Dimetaphosphorsäure enthalten stets gleiche Aequivalente der beiden componenten Salze.

Für die Phosphorsäuren der andern Modificationskategorie bietet die verschiedene Sättigungscapacität hinlänglichen Anhalt für eine analoge nomenclatorische Unterscheidung. Die von Henneberg und mir aufgestellte Formelnreihe lässt indefs für eine solche Benutzung eine Bestätigung unser früher beschriebenen Versuche wünschen. Ich bin damit beschäftigt und verschiebe es bis zur Veröffentlichung dieser Theile meiner Untersuchung, Vorschläge für die Benennung der Säuren $4\text{PO}_5 + 6\text{HO}$ und $5\text{PO}_5 + 6\text{HO}$ zu machen.

Dimetaphosphorsäure.

Wird irgend eine der stärkeren fixen Basen oder deren Salzverbindung mit einem Ueberschuss von wässriger Phosphorsäure eingedampft und die Mischung einer allmählig gesteigerten Erhitzung unterworfen, so erfolgt bei dem Temperaturgrade, bei welchem die Phosphorsäure in die einbasische Modification übergeht, die Ausscheidung eines unlöslichen wasserfreien Salzes, das sich bei stärkerer Erhitzung in der überschüssigen Phosphorsäure wieder gänzlich auflöst.

Maddrell stellte nach diesem Verfahren eine große Reihe von Salzen dar und unterwarf dieselben einer genauen Analyse. Alle zeigten eine der allgemeinen Formel $\text{MO} + \text{PO}_5$ entsprechende Zusammensetzung und besaßen als gemeinschaftlichen Charakter eine außerordentliche Schwierigkeit Unlöslichkeit in Wasser und den meisten sauren und alkalischen Agentien.

Ohne sich weiter in Erörterungen über die Gleichartigkeit der analysirten Verbindungen einzulassen, stellte Maddrell dieselben stillschweigend als eine Salzreihe derselben Säure zusammen. Sie waren die Verbindungen der in dem

unlöslichen metaphosphorsaurem Natron Graham's enthaltenen Säure.

War gleich die Richtigkeit einer solchen Zusammenstellung *a priori* wenig zu bezweifeln, so entbehrte sie doch jeder tieferen Begründung und blieb eine noch definitiv zu lösende Frage.

Mehrfaire Versuche haben mir gezeigt, dass sich die Trimetaphosphorsäure sehr leicht aus ihren Verbindungen im isolirten Zustand darstellen und als solche wieder auf andere Basen übertragen lässt. Die Zersetzung des trimetaphosphorsauren Silberoxyds und Bleioxyds geht mit der größten Leichtigkeit von statt. Die freie Trimetaphosphorsäure besitzt in der Kälte ziemliche Beständigkeit; beim Abdampfen geht sie rasch in gewöhnliche Phosphorsäure über.

Eine gleiche Isolirbarkeit ließ sich von den Säuren der unlöslichen Maddrell'schen Salze erwarten. Ich wählte das Kupferoxydsalz zum Ausgangspunkt meiner Versuche.

Behandelt man ein durch Zusammenschmelzen von Phosphorsäure mit Kupferoxyd erhaltenes *pyrophosphorsaures Kupferoxyd* mit Schwefelwasserstoff, so bildet sich Schwefelkupfer und die Pyrophosphorsäure wird in Freiheit gesetzt. Die Zersetzung geht ziemlich rasch vor sich. Anders aber ist das Verhalten des auf gleiche Weise erhaltenen Maddrell'schen metaphosphorsauren Kupferoxyds gegen Schwefelwasserstoff. Das Salz widersteht mit der größten Hartnäckigkeit der Einwirkung desselben. Ist das Salz rein, so bringt tagelanges Behandeln mit Schwefelwasserstoff nicht die geringste Schwärzung hervor.

Für den Zweck meiner Untersuchung konnte es gleichgültig seyn, auf welche Weise ich die Uebertragung der Säure auf eine andere Salzbasis bewerkstelligte, sobald ich gewiss seyn durste, dass die angewandten Mittel keine Alteration der Natur der Säure bewirkten. Statt der Zersetzung mit Schwefelwasserstoff versuchte ich daher direct die Umsetzung mit den löslichen Schwefelmetallen der Al-

kalien. Dieser Weg führte mich zu ganz unerwarteten Resultaten, durch welche das Modificationswesen der Metaphosphorsäure ein neues Feld der interessantesten Untersuchungen eröffnet.

Am leichtesten gelingt die Umsetzung des Kupferoxydsalzes mittelst einer Lösung von Schwefelammonium. Bedeutend schwieriger ist sie mit Schwefelnatrium und Schwefelkalium.

Die vom gebildeten Schwefelkupfer getrennten Producte der Umsetzung sind lösliche Salze einer *neuen Säure*, nicht die entsprechenden Verbindungen der in dem unlöslichen Natronsalz Graham's enthaltenen Modification der Phosphorsäure.

Die Salze der Säure krystallisiren mit derselben Leichtigkeit wie die der Trimetaphosphorsäure, von denen sie aber sowohl in Krystallform als in Löslichkeit und Wassergehalt sehr verschieden sind.

Die wesentlichste Verschiedenheit bildet das der Säure eigenthümliche Verhältnis der Doppelsalzbildung. Die Mischungen ihrer Salze in dem verschiedensten Verhältnis liefern stets Doppelverbindungen, in welchen ein Aequivalent der einen Basis sich verbünden findet mit einem Aequivalent der andern. Ihre wasserfreien Verbindungen erhalten demgemäß die rationelle Formel $2\text{MO} + 2\text{PO}_5$ und die Säure selbst den Namen Dimetaphosphorsäure.

Wasserfreies dimetaphosphorsaures Kupferoxyd.

Die Darstellung und der Bildungsproces dieses Salzes, in welchem die neue Säure ihre Entstehung fand, und welches das Muttersalz zu allen übrigen Verbindungen bildet, bedürfen einer ausführlicheren Beschreibung.

Maddrell bereitete dasselbe wie die übrigen unlöslichen metaphosphorsauren Salze, die er analysirt hat. Er erhitzte schwefelsaures Kupferoxyd mit einem grofsen Ueberschuss von Phosphorsäure bis zu einer Temperatur von 316° C . Das Salz schied sich pulvelförmig aus.

Die Ausbeute, die man auf diese Weise erhält, ist sehr

verschieden. Sie ist abhängig von der Vorsicht, mit welcher die Erhitzung geleitet wird; nicht minder von dem Verhältnis von Phosphorsäure zum schwefelsauren Kupferoxyd, welches man anwendet. War die Menge der Phosphorsäure im Verhältnis zum schwefelsauren Kupferoxyd zu groß oder ging die Erhitzung weit über 316° C. hinaus, so erfolgt gar keine Ausscheidung des Salzes. Gewöhnlich bleibt das Mehrfache des angewandten Kupferoxyds in der überschüssigen Phosphorsäure gelöst. War die Erhitzung zu schwach, so besteht das Product zum Theil aus pyrophosphorsaurem Kupferoxyd,

Ohne die geringste Schwierigkeit dagegen gelingt die Darstellung des Salzes, wenn man ein durch die Waage bestimmtes geringeres Verhältnis von Phosphorsäure zu Kupferoxyd nimmt. Das beste Verhältnis fand ich zu fünf Aequivalent Phosphorsäure auf vier Aequivalent Kupferoxyd ($5\text{PO}_5 : 4\text{CuO}$). Bei diesem Verhältnis reicht selbst Rothglühhitze nicht hin, das gebildete dimetaphosphorsaure Kupferoxyd wieder aufzulösen. Fast die ganze Menge des angewandten Kupferoxyds scheidet sich in der Form des Salzes aus.

Die Phosphorsäure wendet man am bequemsten als Lösung an, deren Gehalt man vorher ermittelt hat. Des Kupferoxyds kann man sich in jeder beliebigen Form bedienen. Von den Salzen eignet sich zur Darstellung von kleineren Quantitäten das salpetersaure Kupferoxyd am besten. Die Salpetersäure wird mit Leichtigkeit ausgetrieben und verursacht dabei nicht das unangenehme Spritzen, das die Anwendung des schwefelsauren Salzes unrathsam macht. Will man sich indes aus pecuniären Rücksichten des letzteren Salzes bedienen, so muss man das möglichst entwässerte Salz allmälig in die vorher zur Syrupconsistenz eingedampfte Phosphorsäure eintragen. Die Menge der Phosphorsäure, die sich hierbei mit den Dämpfen der Schwefelsäure verflüchtigt, ist beträchtlich und muss nach Bedarf ersetzt werden.

Am vortheilhaftesten, besonders für die Darstellung von

grossen Quantitäten, ist die Anwendung von reinem Kupferoxyd. Dasselbe darf keine Verunreinigung von anderen Basen enthalten und muss recht fein gepulvert seyn. Die Verbindung des Kupferoxyds mit der wässrigen Phosphorsäure geht schwierig vor sich, ist aber durchaus erforderlich, ehe die Mischung eingedampft und einer weiteren Erhitzung unterworfen wird. Ein geringer Zusatz von Salpetersäure befördert die vollständige Verbindung sehr.

Sey es nun, dass man reines Kupferoxyd oder eins der genannten Salze desselben anwendet, der Bildungsproces des Salzes wird dadurch nicht wesentlich modifizirt und durchläuft die verschiedenen Stadien der Phosphorsäuremodificationen, die man beim Eindampfen und Erhitzen von gewöhnlicher Phosphorsäure beobachtet.

Die anfangs klare Lösung des Kupferoxyds in der wässrigen Phosphorsäure beginnt beim Eindampfen bald sich zu trüben. Die Masse wird dickflüssig und es erfolgt die Ausscheidung eines intensiv blauen amorphen Salzes.

Dieses zuerst sich ausscheidende Salz ist eine wasserhaltige Verbindung der gewöhnlichen Phosphorsäure. Die Analyse ergab die Zusammensetzung: $2\text{Cu} + \text{HO} + \text{PO}_5$. Mit einer Lösung von Schwefelnatrium zersetzt, lieferte es ein Salz von der Zusammensetzung und den Eigenschaften des gewöhnlichen phosphorsauren Natrons.

Auf diese erste Ausscheidung des Salzes $2\text{CuO} + \text{HO} + \text{PO}_5$, folgt bei weiterer Erhitzung eine theilweise Wiederauflösung, während die Phosphorsäure aus der gewöhnlichen Modification in die der Pyrophosphorsäure übergeht. Mit steigender Temperatur erfolgt dann ein zweites Gestehen der Mischung. Die Ausscheidung eines unlöslichen bläulichweissen Salzes verändert die dunkelblaue Farbe in eine hellblaue.

Dieses zweite Salz, von pulvriger Beschaffenheit, ist neutrales wasserfreies pyrophosphorsaures Kupferoxyd. Es ist in Wasser gänzlich unlöslich; in Säuren, selbst in concentrirten, sehr schwierig löslich. Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung $2\text{CuO} + \text{PO}_5$. Eine Zersetzung mit

Schwefelnatriumlösung, die in der Kälte sehr leicht erfolgt, lieferte pyrophosphorsaures Natron von der gewöhnlichen Form und Zusammensetzung.

Unter lebhaftem Spritzen, geht mit steigender Temperatur die Pyrophosphorsäure in die einbasische Modification über und alsbald beginnt die Bildung des dimetaphosphorsauren Kupferoxyds.

Während der Ausscheidung desselben muss man Sorge tragen die Masse mit einem Platinspatel fleissig zu rühren und von den Wänden des Gefäßes abzustossen. Ein Zusammenbacken und Anbacken an die Wände des Gefäßes macht die nachherige Behandlung mit Wasser sehr zeitraubend. Man steigert die Erhitzung bis zu einer Temperatur von circa 350° C. Die Operation ist beendet, sobald die Mischung aufhört zu spritzen und die überschüssige Metaphosphorsäure in dicken Wolken zu verrauchen beginnt. Die Behandlung mit Wasser behufs der Auflösung der überschüssigen Kupferoxydhaltigen Phosphorsäure muss in der Kälte geschehen, weil Siedhitze eine Zersetzung und Fällung des sich lösenden metaphosphorsauren Kupferoxyds bewirkt. Das Aussüszen wird so lange fortgesetzt, als das Waschwasser noch Reaction auf Lackmus zeigt.

Nach der beschriebenen Methode erhalten, ist das Salz von pulveriger, undeutlich krystallinischer Beschaffenheit. Auf Kosten der Menge erhält man nach einem etwas modifizirten Verfahren das Salz in sehr deutlichen Krystallen. Wendet man ein etwas grösseres Verhältnis von Phosphorsäure zu Kupferoxyd an, als das oben bezeichnete, so löst sich, bei Einwirkung der starken Glühhitze einer Berzelius'schen Lampe, das gebildete dimetaphosphorsaure Kupferoxyd in der überschüssigen Phosphorsäure wieder vollkommen auf. Lässt man den so erhaltenen intensivblauen Fluss rasch erkalten, so erstarrt er zu einer durchsichtigen glasigen Masse, die sich mit Leichtigkeit in Wasser löst und keine Spur von Dimetaphosphorsäure enthält. Mindert man dagegen die Temperatur sehr allmälig und gestattet der überschüssigen Phosphorsäure ein freies

Verdampfen, so erfolgt, besonders bei leichtem Bewegen der Masse, mit einem Platinspatel, die Wiederbildung und Ausscheidung des dimetaphosphorsauren Kupferoxyds in glänzenden Kryställchen, die um so gröfser und deutlicher werden, je mehr Zeit und Ruhe man ihnen zur Bildung lässt.

Das dimetaphosphorsaure Kupferoxyd besitzt eine bläulich weisse Farbe. Es ist in Wasser vollkommen unlöslich, beinahe ebenso unlöslich in den meisten, selbst concentrirten Säuren und Alkalien. Nur von Ammoniak und concentrirter Schwefelsäure in der Hitze wird es mit ziemlicher Leichtigkeit gelöst. Die Lösung in Ammoniak geschieht ohne Alteration der Säure; durch die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure wird dieselbe dagegen rasch in gewöhnliche Phosphorsäure übergeführt.

Zur Analyse wurde das Salz in concentrirter Schwefelsäure gelöst und die Trennung des Kupferoxyds von der Phosphorsäure durch Schwefelwasserstoff bewirkt. 1,284 Grm. geglühtes Salz gaben 0,453 Grm. Kupferoxyd.

	Berechnet:	Gefunden:
2 Cu O	79,4	35,54
2 PO ₅	144	64,46
	223,4	100,00.

Dimetaphosphorsaures Natron.

Das dimetaphosphorsaure Kupferoxyd erleidet durch Behandlung mit Schwefelnatriumlösung in der Kälte keine merkliche Zersetzung, besonders wenn es auf die oben beschriebene Weise durch Krystallisation aus feurigem Flus erhalten worden ist. Bei einer Temperatur indefs, die den Siedpunkt noch nicht erreicht, geht die Umsetzung mit gröfser Leichtigkeit vor sich; es bildet sich Schwefelkupfer und lösliches dimetaphosphorsaures Natron.

Ich bereitete das Schwefelnatrium durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Natronlösung und Vermischen der

gesättigten Lösung ($\text{NaS} + \text{HS}$) mit einer etwas geringeren als aequivalenten Menge von kaustischem Natron. Setzt man eine solche Schwefelnatriumlösung nach und nach zu dem fein gepulverten Kupferoxydsalz, so giebt das Entweichen des Schwefelwasserstoffs und die darauf eintretende neutrale Reaction der Mischung einen leitenden Maafsstab für die Umsetzung ab. Dieselbe ist beendigt, sobald die Mischung nach längerem Erwärmen eine alkalische Reaction von überschüssigem Schwefelnatrium behält. Man nimmt die Schwefelnatriumlösung am besten von einer Concentration, die der Löslichkeit des dimetaphosphorsauren Natrons entspricht.

Die durch Filtration vom Schwefelkupfer getrennte Lösung des Salzes ist bei vorsichtiger Bereitung höchstens mit etwas Schwefelnatrium verunreinigt, das sich aber durch Digeriren mit fein gepulvertem Kupferoxydsalz vollkommen entfernen lässt. Da das dimetaphosphorsaure Natron gleiche Löslichkeit in kaltem und heissem Wasser besitzt, so lassen sich nach der Methode der Abkühlung einer gesättigten Lösung keine Krystalle erhalten. Beim Abdampfen oder beim Abdunsten an der Luft scheidet sich das Salz in spiefsigen Krystallen aus, die aber wenig deutlich und meist zu Krusten vereinigt sind.

Das krystallisierte Salz löst sich in 7,2 Theilen Wasser. In starkem Alkohol ist es vollkommen unlöslich, und selbst in sehr verdünntem Weingeist lösen sich nur Spuren.

Dieses Verhalten gegen Weingeist giebt ein vortreffliches Mittel an die Hand, das Salz zu reinigen und schön krystallisiert zu erhalten. Setzt man zu einer wässrigen Lösung des Salzes auf einmal eine die vollständige Ausscheidung des Salzes bedingende Menge starken Weingeist hinzu, so fällt dasselbe, je nach Concentration der Flüssigkeit, als eine concentrirte Salzlösung oder in Pulverform nieder. Fügt man dagegen den Weingeist nach und nach, stets in einer zur Fällung unzureichenden Quantität hinzu, so scheidet sich das Salz in schönen langen, zu concentrischen Gruppen vereinigten Nadeln aus. Man fährt mit dem Zu-

satz von Weingeist fort, bis sich nichts mehr ausscheidet. Nach einem Zusatz von einem gleichen Volum 80prozentigen Weingeist bleiben in der Mutterlauge nur Spuren des Salzes gelöst. Wäscht man die Krystalle auf einem Filter gehörig mit verdünntem Weingeist nach, so sind sie schon nach der ersten Krystallisation vollkommen rein zu betrachten.

Ich habe mich dieser Methode der Krystallisation mittelst Weingeist mit grossem Vortheil bei der Darstellung sämmtlicher löslichen Salze bedient, die ich untersucht habe. Die außerordentliche Zeitersparnis, die sie mir namentlich zur Erhaltung von reinen Salzen für die Analyse gewährt hat, veranlaßt mich auf dieselbe besonders aufmerksam zu machen. Sie verdient gewifs, ihrer Kostspieligkeit ungeachtet, eine allgemeinere Anwendung als bisher.

Das dimetaphosphorsaure Natron enthält im krystallirten Zustande auf seine rationelle Formel 4 Aequivalent Wasser. Bei der Analyse wurde die Dimetaphosphorsäure durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure in die gewöhnliche Modification übergeführt und als phosphorsaure Ammoniumoxydmagnesia gefällt.

1) 1,0615 Grm. lufttrocknes krystallisiertes Salz verloren beim Glühen 0,165 Grm. Wasser und gaben 0,978 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia.

2) 0,943 Grm. verloren 0,145 Grm. Wasser.

3) 0,240 Grm. verloren 0,037 Grm. Wasser.

	Berechnet.		Gefunden.		
	I.	II.	III.		
2 NaO	62	25,62			
2 PO ₅	144	59,50	59,18		
4 HO	36	14,88	15,54	15,37	15,41
	242	100,00			

Die Krystalle verlieren ihr Wasser bei einer Temperatur von 100° C. vollständig. Das wasserfreie Salz nimmt an der Luft mit Begierde wieder Wasser auf und erhitzt sich beträchtlich, wenn man es damit befeuchtet.

Erhitzt man das krystallisierte Salz über der Spiritus-

lampe, so entweicht das Krystallwasser ohne Aufblähen. Bei anfangender Glühhitze schmilzt es und liefert bei raschem Abkühlen gewöhnliches unkrystallisirbares metaphosphorsaures Natron. Bei jeder Temperatur vor seinem Schmelzpunkte behält das Salz unverändert seine Eigenschaften als dimetaphosphorsaures Natron und geht nicht, wie man vermuten könnte, vorher in das unlösliche metaphosphorsaure Natron Graham's oder in trimetaphosphorsaures Natron über.

Die Lösung des dimetaphosphorsauren Natrons reagirt vollkommen neutral. Dieselbe erhält sich in der Kälte monatelang ohne die geringste Zersetzung zu erleiden. Selbst beim Kochen tritt erst nach längerer Zeit eine saure Reaction ein, die, einmal eingetreten, schnell zunimmt und den Uebergang der Dimetaphosphorsäure in gewöhnliche Phosphorsäure bezeichnet. Auch bei dieser Umwandlung der Säure habe ich keine Zwischenstufe beobachten können.

Die Dimetaphosphorsäure geht weder saure noch basische Verbindungen ein und ist in diesem Sinne nicht mehr basisch.

Das dimetaphosphorsaure Natron löst sich mit großer Leichtigkeit in concentrirter Salzsäure auf, krystallisirt aber auf Zusatz von Weingeist vollständig als neutrales Salz wieder heraus. Ebenso liefert eine Lösung des Salzes in kaustischem Natron beim Abdampfen neutrales dimetaphosphorsaures Natron.

Das dimetaphosphorsaure Natron zeigt die größte Beständigkeit in alkalischen Lösungen; durch Kochen mit Säuren dagegen wird es rasch in saures gewöhnlich phosphorsaures Salz übergeführt. Am schnellsten und vollständigsten wirkt Schwefelsäure.

Das dimetaphosphorsaure Natron wird von dem trimetaphosphorsauren Salz neben Krystallform am leichtesten durch sein Verhalten gegen die Lösungen der schwereren Metalloxyde und alkalischen Erden unterschieden, mit denen es bedeutend schwerer lösliche einfache und Doppel-

Verbindungen giebt als jenes. Mit Bleisalzen giebt es so gleich einen weissen Niederschlag.

Dimetaphosphorsaures Kali.

Es wurde auf dieselbe Weise gewonnen, wie das Natronsalz. Die Umsetzung des dimetaphosphorsauren Kupferoxyds mit Schwefelkalium geht noch schwieriger vor sich, als mit Schwefelnatrium. Beim Krystallisiren mittelst Weingeist fällt das Salz leicht als concentrirte Lösung zu Boden, die sich aber nach einiger Zeit in Krystalle verwandelt. Der Mangel an ausgebildeten Individuen hat es mir unmöglich gemacht, die Krystallform des Salzes zu bestimmen.

Das krystallisierte Salz braucht 1,2 Theile Wasser zu seiner Lösung. Die Löslichkeit ist wie beim Natronsalz in kaltem und warmen Wasser gleich gross. Die neutrale Lösung besitzt einen wenig salzigen, etwas bitteren Geschmack.

Der Wassergehalt des krystallisierten Salzes beträgt halb so viel als der des Natronsalzes, und entweicht im Wasserbade vollständig ohne Alteration der Säure.

0,4245 Grm. lufttrockne Krystalle verloren beim Glühen 0,032 Grm. Wasser und gaben 0,374 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia.

	Berechnet:	Gefunden:
2KO	94	36,72
2PO ₅	144	56,25
2HO	18	7,03
	256	100,00

Läßt man auf das Salz schwache Glühhitze einwirken, so wird es in Salzwasser vollkommen unlöslich; die Dimetaphosphorsäure geht unter diesen Umständen in die Modification des unlöslichen metaphosphorsauren Natrons über.

Das dimetaphosphorsaure Kali ist bedeutend schwerer schmelzbar als das Natronsalz. Erst anfangende Weißglühhitze bringt es zum Flus. Das klar geschmolzene Salz nimmt selbst beim raschesten Erkalten krystallinische Struktur an. Dieses krystallinische Salz enthält die Phosphor-

säure in derselben Modification als das unlösliche Salz, welches durch Einwirkung von schwacher Glühhitze entsteht. Es ist in Wasser und schwachen Säuren vollkommen unlöslich. Die Verbindung des Kalis mit der gewöhnlichen Metaphosphorsäure Graham's ist demnach auf feurigem Wege nicht zu erzeugen.

Dimetaphosphorsaures Ammoniumoxyd.

Das dimetaphosphorsaure Kupferoxyd wird von kau-
stischem Ammoniumoxyd mit ziemlicher Leichtigkeit gelöst.
Die Zersetzung desselben durch Schwefelammonium wird
aus diesem Grunde außerordentlich beschleunigt, wenn man
einen geringen Ueberschuss von kaustischem Ammonium-
oxyd anwendet. Die Umsetzung geht schon in der Kälte
vor sich.

Das krystallisierte Salz gebraucht 1,15 Theile kaltes oder
heisses Wasser zu seiner Lösung. Seine Löslichkeit in
verdünntem Weingeist ist weit beträchtlicher, als die des
Natron- und Kalisalzes. Es ist deshalb nur räthlich, ziem-
lich concentrirte wässerige Lösungen zur Krystallisation
mittelst Weingeist zu verwenden.

Das Salz krystallisiert in grofsen durchsichtigen Krystal-
len, die meistens sehr vollkommen ausgebildet sind. Die-
selben sind kurze Prismen des monoklinischen Systems mit
verschiedenen Combinationen. Die Hauptflächen erhalten
die Bezeichnung ∞P , $0P$, $\infty P \infty$, $+P\infty$. Die Abstum-
pfungsflächen $+P$ treten untergeordnet auf.

Das krystallisierte Salz ist wasserfreies dimetaphosphor-
saures Ammoniumoxyd. Ich bestimmte das Ammoniumoxyd
durch Glühen mit einer gewogenen Menge freier Basis.
Die Anwendung von Bleioxyd zu diesem Behuf ist mit Un-
annehmlichkeiten verbunden. Ich ersetze dasselbe zu gro-
ßer Bequemlichkeit durch wasserfreies pyrophosphorsaures
Natron, das man sich mit geringer Mühe durch Glühen des
neutralen gewöhnlich phosphorsauren Natrons darstellt. Das
pyrophosphorsaure Natron lässt sich sehr genau abwägen

und treibt beim Glühen sein gleiches Äquivalent Ammoniak aufs vollständigste aus.

- 1) 1,236 Grm. lufttrocknes Salz gaben beim Glühen mit pyrophosphorsaurem Natron 0,337 Grm. Ammoniumoxyd.
- 2) 0,6055 Grm. gaben 0,163 Grm. Ammoniumoxyd.

	Berechnet.		Gefunden.	
	144	73,47	I.	II.
2 PO ₅	52	26,53	27,26	26,92
2 AmO	196	100,00		

Das Ammoniumoxyd wird von dem Salze beim Erhitzen für sich mit außerordentlicher Hartnäckigkeit zurückgehalten. In einem Luftbade erhitzt, behält es bis zu einer Temperatur von 300° C. constantes Gewicht. Glühhitze bringt es zum Schmelzen unter Entweichen von Ammoniak-gas. Ein Theil des Ammoniaks wird von der Phosphorsäure selbst beim heftigsten Glühen zurückgehalten. Die zurückbleibende Säure entläßt beim Kochen mit kaustischem Kali stets bedeutende Mengen von Ammoniak.

Erhitzt man die durchsichtigen Krystalle des Salzes längere Zeit in einem Luftbade bei einer Temperatur von 200 bis 250° C., so werden dieselben, ohne im geringsten an Gewicht abzunehmen, weiß und undurchsichtig. Die Veränderung beginnt an den Kanten und verbreitet sich nach und nach durch die ganze Masse. Die Dimetaphosphorsäure geht unter dieser Erscheinung in die Modification des unlöslichen metaphosphorsauren Natrons über. Das modifizierte Ammoniumoxydsalz in Wasser vollkommen unlöslich und kommt auch in seinen übrigen physikalischen Eigenschaften mit dem entsprechenden unlöslichen Kali- und Natronsalz überein.

Dimetaphosphorsaures Silberoxyd.

Dasselbe wird erhalten durch Vermischen eines der vorhergehenden löslichen Alkalosalze mit einem Überschuss von salpetersaurem Silberoxyd. Wendet man concentrirte

Lösungen an, so scheidet sich das Salz sofort als krystallischer Niederschlag aus. Aus verdünnten Lösungen setzt es sich nach einiger Zeit in hübschen Kryställchen an.

Die geringe Gröfse der Krystalle erlaubte deren Bestimmung nicht; sie sehen denen des trimetaphosphorsauren Silberoxyds sehr ähnlich, besitzen aber viel geringere Löslichkeit als diese.

Das krystallisierte Salz ist wasserfreies dimetaphosphorsaures Silberoxyd.

0,7985 Grm. lufttrockene Krystalle verloren beim Glühen 0,002 Grm. und gaben 0,5995 Grm. Chlorsilber.

	Berechnet.	Gefunden.
2 AgO	232	61,70
2 PO ₃	144	38,30
	376	100,00

Das Salz schmilzt bei schwacher Glühhitze und erstarrt zu einem klaren durchsichtigen in Wasser vollkommen unlöslichen Glase, in welchem die Säure in der gewöhnlichen Modification der Metaphosphorsäure enthalten ist.

Dimetaphosphorsaures Bleioxyd.

Es wird auf dieselbe Weise gewonnen wie das Silbersalz. Das Salz ist in Wasser beinahe unlöslich und scheidet sich nur bei Anwendung von sehr verdünnten Lösungen von dimetaphosphorsaurem Natron und salpetersaurem Bleioxyd in ziemlich deutlichen Kryställchen aus. Das dimetaphosphorsaure Ammoniumoxyd giebt mit Bleisalzen augenblickliche Niederschläge.

Das Salz ist wasserfrei, schmilzt ohne Aufblähen in der Glühhitze und erstarrt zu einem durchsichtigen Glase.

Zur Analyse wurde es in möglichst weniger Salpetersäure gelöst und das Bleioxyd durch Schwefelsäure gefällt.

0,9680 Grm. geschmolzenes Salz gaben 0,793 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

	Berechnet.	Gefunden.
2 PbO	223	60,76
2 PO₅	144	39,24
	367	100,00.

Das Salz ist, in derselben Weise wie das trimetaphosphorsaure Bleioxyd, stets mit geringen Quantitäten von salpetersaurem Bleioxyd verunreinigt, von dem es sich durch Behandeln mit Wasser nicht reinigen lässt.

Dimetaphosphorsaurer Baryt

Zur Darstellung desselben versetzt man eine ziemlich concentrirte Lösung des Natronsalzes mit einem Ueberschuss von Chlorbarium. Die Ausscheidung des Salzes erfolgt nach kurzem Stehen in kleinen spießigen Krystallchen. Bei Anwendung von dimetaphosphorsaurem Ammoniumoxyd scheidet sich das Salz sogleich in Form eines wenig krystallinischen Niederschlages aus.

Der dimetaphosphorsaure Baryt ist sehr schwer löslich in Wasser. Säuren, selbst concentrirte Salpetersäure und Salzsäure greifen ihn beim Kochen nur wenig an. Concentrirtre Schwefelsäure zersetzt ihn dagegen leicht unter Abscheidung von schwefelsaurem Baryt.

Das krystallisierte Salz enthält 4 Aequivalente Wasser, die es selbst bei 150° C. nicht vollständig verliert. Beim Glühen entweicht das Wasser unter Aufblähen.

1) 0,395 Grm. lufttrockne Krystalle verloren beim Glühen 0,0425 Grm. Wasser.

2) 0,7035 Grm. krystallisiertes Salz gaben 0,498 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,474 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia.

	Berechnet.		Gefunden.	
			I.	II.
2 BaO	144	43,19		43,25
2 PO₅	135	46,01		46,51
4 HO	36	10,80	10,76	
	333	100,00.		

Das krystallirte Salz unterscheidet sich nicht im Ge-
ringsten in seiner procentischen Zusammensetzung vom kry-
stallisirten trimetaphosphorsauren Baryt, der auf seine ra-
tionelle Formel 6 Aequivalente Wasser enthält. Der di-
metaphosphorsaure Baryt ist in Wasser etwas weniger lös-
lich als das trimetaphosphorsaure Salz. Um es über jeden
Zweifel zu erheben, dass die beiden Salze nicht identisch
und dass bei der Darstellung des einen oder andern nicht
etwa eine Alteration der Säure stattgefunden, habe ich aus
denselben wiederum die entsprechenden Natronsalze dar-
gestellt und der Analyse unterworfen. Die Umsetzung der
Barytsalze geschah ohne grosse Schwierigkeit durch Di-
gestion derselben im fein gepulverten Zustand mit einer Lö-
sung von kohlensaurem Natron. Die erhaltenen Salze be-
sassen beziehungsweise die Form und Zusammensetzung des
dimetaphosphorsauren und trimetaphosphorsauren Natrons.
Ersteres zeigte einen Wassergehalt von 15,32 Proc.; die
Formel $2\text{NaO} + 2\text{PO}_5 + 4\text{HO}$ verlangt 14,88 Proc. Letz-
teres verlor beim Glühen 25,40 Proc., entsprechend der
Formel $3\text{NaO} + 3\text{PO}_5 + 12\text{HO}$, wonach sich 25,90 Proc.
Wasser berechnen.

Das beim Glühen des dimetaphosphorsauren Baryts zu-
rückbleibende wasserfreie Salz erleidet durch die höchste
Temperatur, die sich mit einer Berzelius'schen Lampe
erreichen lässt, nicht die geringste Schmelzung. Die ge-
glühte Masse ist in Wasser vollkommen unlöslich; von
Säuren wird sie kaum angegriffen. Dieselbe ist kein di-
metaphosphorsaurer Baryt mehr. Es war mir nicht mög-
lich zu bestimmen, in welcher Modification die Phosphor-
säure in ihr enthalten sey. Das geglähte Salz erleidet durch
Digeriren mit kohlensaurem Natron keine Umsetzung.

Dimetaphosphorsaurer Kalk.

Derselbe wird gewonnen durch Vermischen einer Lö-
sung von dimetaphosphorsaurem Natron oder Kali mit ei-
nem Ueberschuss von Chlorcalcium. Das Salz scheidet sich
sogleich als krystallinischer Niederschlag aus. Dimetaphos-

phorsaures Ammoniumoxyd liefert ein Product, das stets grosse Mengen von Ammoniumoxyd in Form von Doppel-salz enthält.

Der dimetaphosphorsaure Kalk ist unlöslich in Wasser und wird selbst von concentrirter Salpetersäure und Salzsäure nicht merklich angegriffen. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt ihn in der Wärme.

Der dimetaphosphorsaure Kalk enthält wie das Barytsalz 4 Aequivalente Wasser, die er bei 100° C. nicht fahren lässt und erst beim Glühen vollständig verliert.

0,257 Grm. lufttrocknes Salz verloren beim Glühen 0,040 Grm. Wasser.

	Berechnet.	Gefunden.
2 CaO	56	23,73
2 PO ₅	144	61,01
4 HO	36	15,26
	236	100,00

Der beim Glühen des Salzes zurückbleibende metaphosphorsaure Kalk besitzt dieselben physikalischen Eigenschaften wie die entsprechende Barytverbindung.

Dimetaphosphorsaures Kupferoxyd.

Das im Eingange beschriebene wasserfreie dimetaphosphorsaure Kupferoxyd ist in Wasser vollkommen unlöslich. Diesem gegenüber ist das Verhalten der löslichen dimetaphosphorsauren Salze gegen Kupferoxydsalze sehr auffallend. Setzt man zu einer concentrirten Lösung von dimetaphosphorsaurem Natron schwefelsaures Kupferoxyd, so bleibt die Mischung vollkommen klar und es scheidet sich selbst nach tagelangem Stehen keine Spur des unlöslichen dimetaphosphorsauren Kupferoxyds ab. Dagegen auf bloßen Zusatz von Weingeist, so wie beim Abdunsten der Lösung an der Luft, setzt sich dieses Salz in Gestalt eines hellblauen Pulvers ab, das einmal gebildet, nachher vollkommen unlöslich in der Mischung ist.

Nimmt man statt des schwefelsauren Salzes Kupferchlorid, so ist das Verhalten ein anderes. Das Kupferchlorid setzt

setzt sich bedeutend leichter mit dem dimetaphosphorsaurem Natron um. Ist die Mischung beider Salze ziemlich concentrirt, so beginnt nach einigem Stehen die Ausscheidung des Kupferoxydsalzes in deutlichen rundlichen Krystallchen, die sich außerordentlich fest an die Wände des Gefäßes setzen. Bei verdünnten Mischungen bewirkt ein geringer Zusatz von Weingeist bald die Krystallisation.

Das auf diese Weise gewonnene krystallirte dimetaphosphorsaure Kupferoxyd enthält 8 Aequivalente Krystallwasser, die es bei 100° C. nicht verliert. Es ist wie das wasserfreie Salz in Wasser vollkommen unlöslich.

Das Salz ist stets durch etwas Kupferchlorid verunreinigt, das sich durch Behandeln mit Wasser nicht entfernen lässt. Diese Verunreinigung erklärt den Ueberschuss des Glühverlusts bei der Bestimmung des Wassergehalts. Beim Glühen für sich verliert das Salz mit dem entweichenden Wasser nicht unbedeutende Mengen Phosphorsäure. Ich habe diesen Verlust durch Zusatz von einer gewogenen Menge pyrophosphorsauren Natrons vermieden.

1) 0,462 Grm. lufttrockene Krystalle gaben beim Glühen 0,1175 Wasser.

2) 0,5685 Grm. gaben 0,145 Grm. Wasser.

	<u>Berechnet:</u>		<u>Gefunden:</u>	
			I.	II.
2 CuO	79,4	26,88	—	—
2 PO ₅	144	48,75	—	—
8 HO	72	24,37	25,43	25,49
	295,4	100,00		

Dimetaphosphorsaures Manganoxydul.

Dasselbe bildet sich in ähnlicher Weise, wie das Kupferoxydsalz. Am besten nimmt man zur Darstellung ziemlich concentrirte Lösungen von dimetaphosphorsaurem Ammoniumoxyd und Manganchlorür bei Ueberschuss des letzteren.

Das Salz ist von röthlich weißer Farbe und besitzt im Uebrigen dieselben physikalischen Eigenschaften wie das

Kupferoxydsalz, mit dem es ohne Zweifel isomorph ist. Es krystallisiert wie dieses mit 8 Aequivalenten Wasser, die es bei 100° C. nicht fahren lässt.

Bei der Analyse geschah die Trennung der Phosphorsäure vom Manganoxydul durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron. Die Zersetzung ist vollständig; es bildet sich gewöhnlich phosphorsaures Natron und das Manganoxydul oxydiert sich zu Manganoxyduloxyd. Letzteres ist nach dem Auswaschen des phosphorsauren Natrons beträchtlich durch einen Gehalt von Natron verunreinigt und muss zur Bestimmung vorher wieder in Säuren gelöst und durch kohlensaures Natron gefällt werden.

0,5035 Grm lufttrockne Krystalle verloren beim Glühen mit pyrophosphorsaurem Natron 0,131 Grm. Wasser und gaben 0,134 Grm. Manganoxyduloxyd.

		Berechnet:	Gefunden:
2 MnO	71	24,74	24,75
2 PO ₅	144	50,17	—
8 HO	72	25,09	26,01
	287	100,00	

Das Salz verliert beim Glühen sein Krystallwasser, ohne dass die Säure in eine andere Modification übergeht. Den Beleg hierfür giebt die Beschreibung des wasserfreien dimetaphosphorsauren Manganoxyduls.

Dimetaphosphorsaures Zinkoxyd.

Die Darstellung ist dieselbe wie beim Kupferoxyd- und Manganoxydulsalz. Das Salz krystallisiert am besten aus einer Mischung von dimetaphosphorsaurem Ammoniumoxyd und Zinkchlorid im Ueberschus.

Das dimetaphosphorsaure Zinkoxyd bildet kleine farblose durchsichtige Krystalle von der Form der beiden vorhergehenden Salze. Es ist wie diese in Wasser unlöslich und wird von Säuren nur schwierig beim Kochen zersetzt.

Die Krystalle enthalten 8 Aequivalente Wasser, die erst bei anfangernder Glühhitze vollständig entweichen. Die Tren-

nung der Phosphorsäure vom Zinkoxyd geschah auf dieselbe Weise wie die Trennung des Manganoxyduls von derselben.

1) 0,333 Grm. lufttrocknes Salz verloren beim Glühen mit pyrophosphorsaurem Natron 0,0825 Grm. Wasser.

2) 0,391 Grm. verloren 0,098 Grm. Wasser.

3) 0,319 Grm. gaben 0,240 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia.

	Berechnet:		Gefunden:		
			I.	II.	III.
2ZnO	81	27,27	—	—	—
2PO ₅	144	48,48	—	—	48,28
8HO	72	24,25	24,77	25,06	—
	297	100,00			

Das Salz ist in heftiger Rothglühhitze unschmelzbar und erleidet in derselben keine Veränderung der Modification. (Siehe in Folgendem wasserfreies dimetaphosphorsaures Zinkoxyd.)

Dimetaphosphorsaure Magnesia.

Zur Darstellung derselben versetzt man eine concentrirte Lösung von dimetaphosphorsaurem Ammoniumoxyd mit einem Ueberschus von Chlormagnesium. Das Magnesiasalz setzt sich nach einigem Stehen aus der Mischung in Krystallkrusten an die Wandungen des Gefäßes ab. Ein geringer Zusatz von Weingeist beschleunigt die Krystallisation sehr. Setzt man soviel Weingeist zu, dass eine augenblickliche Fällung des Salzes erfolgt, so scheidet sich dasselbe in Form eines Syrups aus, der erst nach längrem Stehen erstarrt.

Das Salz ist unlöslich in Wasser, durch Säuren etwas leichter zersetzbar, als die vorhergehenden Salze.

Die Bestimmung des Wassergehalts lieferte keine genauen Resultate. Das Salz verliert beim Glühen für sich Phosphorsäure.

1) 0,4135 Grm. lufttrocknes Salz verloren beim Glühen mit pyrophosphorsaurem Natron 0,1305 Grm. Wasser.

2) 0,317 Grm. verloren 0,101 Grm. Wasser und geben 0,1325 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia.

	Berechnet:	Gefunden:
2 MgO	40	15,09
2 PO ₅	144	54,34
9 HO	81	30,57
	265	100,00

Die nebenberechnete Formel $2\text{MgO} \cdot 2\text{PO}_5 + 9\text{HO}$ hat für die erhaltenen Zahlen die meiste Wahrscheinlichkeit. Die Formel $2\text{MgO} \cdot 2\text{PO}_5 + 10\text{HO}$ verlangt 32,85 Proc. Wasser und würde voraussetzen, dass die Analyse über 1 Proc. Wasser zu wenig ergeben habe.

Im Wasserbade verliert das Salz sein Wasser zum Theil. Die Erhitzung in demselben liefert indefs ein wenig constantes Gewicht. 0,397 Grm. bei 100° getrocknetes Salz gaben beim Glühen 0,1135 Grm. Wasser, entsprechend 28,59 Proc. Die Formel $2\text{MgO} \cdot 2\text{PO}_5 + 8\text{HO}$ verlangt 28,12 Proc. Wasser.

Das Salz schmilzt in der heftigsten Rothglühhitze nicht. Ob es durch Einwirkung einer höheren Temperatur eine Aenderung der Modification erleide, habe ich nicht ermitteln können. Das geglähte Salz erleidet weder durch Behandlung mit den Lösungen von kohlensauren Alkalien noch mit gewöhnlich phosphorsauren Salzen eine Umsetzung, die es möglich machte, die Natur der in demselben enthaltenen Säure zu studiren.

(Schluss im nächsten Heft.)

VII. Experimental-Untersuchungen über Endosmose; von Ph. Jolly in Heidelberg.

(Auszug aus einer in Henle und Pfeuffer's Zeitschrift für rationelle Medicin veröffentlichten und vom Hrn. Verf. übersandten Abhandl.)

Nachdem in einer geschichtlichen Einleitung, welche der Entdeckung der Endosmose durch N. W. Fischer¹⁾ und Dutrochet²⁾, so wie deren weiteren Verfolgung durch Magnus³⁾, Poisson⁴⁾, Jerichau⁵⁾, Brücke⁶⁾ und Vierordt⁷⁾ gedenkt, näher auseinandergesetzt worden, dass durch das Dutrochet'sche Endosmometer weder der Durchgang der einzelnen Stoffe durch eine zwei Flüssigkeiten trennende Membran, noch auch nur das Verhältniss der Differenzen der stattfindenden Strömungen gemessen wird, geht der Verfasser zu der von ihm gewählten Messungsmethode über.

Dieselbe vereinfacht zunächst die Versuche insofern, als auf der einen Seite der Membran die Flüssigkeit in einem gleichförmigen Zustand erhalten wird; dies geschieht mit großer Annäherung entweder dadurch, dass man außerhalb einige Kubikfuß Flüssigkeit anwendet, während die mit der Blase geschlossene Röhre nur einige Gramm einer Lösung enthält, oder vollständiger und bequemer dadurch, dass man die Flüssigkeit außerhalb oft erneut. Letzteres Verfahren wurde vom Verfasser bei allen seinen Versuchen eingehalten. In dem äusseren Gefäße hatte er destillirtes Wasser, welches er häufig erneute, während die Röhre die Lösung

1) Abhandl. d. Berliner Akad. v. 1814 u. 15., Gilbert's Ann. Bd. 72. S. 300.

2) *Ann. de chim. et de phys. T. XXXV.* (Pogg. Ann. Bd. 11. S. 138.)

3) Poggendorff's Ann. Bd. 10. S. 153.

4) *Ann. de chim. et de phys. T. XXXV.* (Pogg. Ann. Bd. 11. S. 134.)

5) Poggend. Ann. Bd. 34. S. 613.

6) Ibid. Bd. 58. S. 77.

7) Archiv von Roser u. Wunderlich 1846, Heft 4. u. 1847 Heft 7. (Auch Pogg. Ann. Bd. 73. S. 519.)

des Stoffes enthielt, dessen Diffusion zu Wasser bestimmt werden sollte.

Die nach verschiedenen Zeiten eingetretenen Aenderungen wurden durch Abwägen der Röhre bestimmt, also durch das Gewicht und nicht nach dem Volumen. Dies gewährt einen doppelten Vortheil; die Waage ist eins der feinsten Messwerkzeuge, die unvermeidlichen Beobachtungsfehler sind bei ihr kleiner als bei Volumens-Bestimmungen; zum Andern fallen alle die Schwierigkeiten weg, die durch Ausbeugen und Anschwellen der Blase einer genaueren Volumenbestimmung sich entgegensezten.

Die Abwägungen und Erneuerungen des destillirten Wassers setzte man so lange fort, bis keine anderen Gewichtsänderungen mehr eintraten als solche, die von der Verdunstung herrührten. Der Einfluss der Verdunstung wurde durch Abwägungen einer zum Theil mit Wasser gefüllten Controlröhre bestimmt. Am Schlusse jeder Versuchsreihe war, wie voraussichtlich, nur destillirtes Wasser im Innern der Röhre; der gelöste Stoff war durch Diffusion mit dem stets erneutten, destillirten Wasser gänzlich entfernt. Die an die Stelle des entfernten Stoffs eingetretenen Wassermengen waren im Allgemeinen sehr verschieden.

Da eine Diffusion durch unorganische Zwischenwände eben sowohl erfolgt, wie durch thierische Membranen, so sollte man meinen, es müßten Thonplatten oder Ähnliches weit genauere oder vergleichbarere Resultate geben, als die so leicht veränderlichen thierischen Membranen. Allein mit dem Gebrauche unorganischer Zwischenwände tritt eine Schwierigkeit anderer Art entgegen. Sind die Thonplatten dick, so erfolgt die Diffusion äußerst langsam; sie tritt bei nahe zurück gegen die Verdunstung, und ist nach 6 bis 8 Wochen noch nicht vollendet. Sind die Thonplatten dünn, so erfolgt die Diffusion zwar in kürzerer Zeit, aber dünne Platten sind nie ganz gleichförmig und ihre Poren sind an einzelnen Stellen von solcher Gröfse, daß ein geringer hydrostatischer Druck das Wasser mechanisch durchtreibt, wodurch dann die endosmotischen Erscheinungen ganz

verdeckt werden. Aehnliches bemerkte der Verfasser bei einigen organischen Substanzen, wie Holz und Leder, die zwar minder veränderlich als Schweins- und Rindsblase sind, sich aber wegen des erwähnten Nachtheils nicht gebrauchen lassen. Er kam daher nach zahlreichen Versuchen auf den Gebrauch thierischer Blasen zurück, und zwar bediente er sich, mit Ausnahme weniger Fälle, nur der Schweinsblase, die eine grösere Zahl von Versuchen aushält als Kalbsblase, und bei ihrer geringen Dicke rascher wirkt als Rindsblase.

Durch Zufall lernte der Verfasser ein Verfahren kennen, nach welchem thierische Membranen weit länger der Fäulnis widerstehen und eine für Diffusionsversuche sehr erwünschte grösere Gleichförmigkeit erlangen. Seit beiläufig 8 Jahren benutzte er nämlich in seinen Vorlesungen eine mit Blase verschlossene, theilweise mit Weingeist gefüllte Röhre, die in Wasser gestellt wurde, um so eine Erscheinung der Endosmose qualitativ zu zeigen. In dieser ganzen Zeit wurde die Blase nicht erneut; es war dies nicht nöthig, denn die Endosmose blieb immer gleich gut wahrnehmbar. Als er vor einem Jahr die messenden Versuche aufnahm, stellte er mehrere Röhren, wie die früher gebrauchten, her. Die relativ frischeren Blasen hatten schon nach 14 Tagen einen fauligen Geruch, während bei der älteren Blase erst nach 6 Wochen ununterbrochenen Gebrauchs ein Gleiches zu bemerken war. Da er dies der Wirkung des Weingeistes zuschrieb, den er früher so häufig bei dem gleichen Instrumente benutzt hatte, so ließ er von nun an die Röhren, die frisch mit Blase versehen waren, mit Wein geist gefüllt, einige Tage in Wasser stehen, bevor sie zu weiteren Versuchen angewendet wurden. Der Erfolg war auch in sofern der Erwartung entsprechend, als die mit Weingeist behandelten Blasen, selbst in den Sommermonaten bei einer Lufttemperatur von 19° R. in ununterbrochenem Gebrauch, durch 8 bis 10 Tage der Fäulnis widerstanden.

Das Aufbinden der Blase auf die Röhre verlangt einige

Sorgfalt. Folgendes Verfahren führte schnell und sicher zum Ziel. Die Blase wurde in kaltem Wasser aufgeweicht, und in diesem Zustande über das eine offene Ende der Röhre mit einer Schnur fest gebunden. Nach ungefähr 24 Stunden ist die Blase vollkommen ausgetrocknet; man kann die Schnur wieder wegnehmen, die Blase zeigt sich fest an die Röhre geleimt. In diesem trocknen Zustande bindet der Verfasser dann von neuem die Blase mit stark gezwirntem leinenem Faden an die Röhre. Zehn bis zwölf Umschlingungen dicht neben einander geben einen genügend festen Vorschufs. Kommt der Apparat in Wasser so quillt der stark gezwirnte Faden auf und schließt die Blase nur um so fester an die Röhre an.

Die angewandten Röhren sind gewöhnliche cylindrische Glasröhren von ungefähr 15 Centm. Länge und 2 bis 3 Ctm. Durchmesser. Das Aufbinden der Blase ist an denselben leichter auszuführen als an solchen, die unten trichterförmig erweitert oder gar mit einem umgebogenen Rand versehen sind.

Das so vorbereitete Instrument muß, nachdem es in der früher erwähnten Art mit Weingeist behandelt worden ist, einer Probe unterworfen werden, deren Zweck dahin geht, zu erkennen, ob nicht Wasser bei einem hydrostatischen Druck von 1 bis 2 Zollen an einzelnen Stellen der Blase oder gar an dem aufgebundenen Rand mechanisch durchgepreßt werde. Der Verfasser hing also die leere Röhre in Wasser so auf, daß das mit Blase verschlossene Ende ungefähr 2 Zoll unter dem Niveau des Wassers stand. Wenn nach 24 Stunden auf der inneren Seite der Membran kleine Wassertröpfchen zu bemerken waren, so hielt er die Blase für unbrauchbar zu messenden Versuchen; er erneute daher dieselben so lange, bis er Stücke fand, die den bezeichneten Fehler nicht hatten. Es tritt indes dieser Fehler nicht häufig ein, und hat man ein Stückchen einer Blase als brauchbar zu den Versuchen erkannt, so wird man meist jedes andere Stückchen derselben Blase ebenfalls brauchbar finden.

Wägt man die mit Blase geschlossene Röhre leer und trocken ab, so tritt begreiflich durch Eintauchen in Wasser eine Gewichtszunahme ein, die indess nach einer oder zwei Stunden, je nach der Temperatur des Wassers, ihr Maximum erreicht. Die Blase und die zum Aufbinden angewendete Schnur imbibiren nämlich Wasser. Man wog daher in diesem feuchten Zustand die Röhre zum zweiten Male ab, um die durch Imbibition zurückgehaltene Wassermenge kennen zu lernen.

Nach allen diesen Vorbereitungen brachte der Verfasser die Stoffe oder die Lösungen der Stoffe, deren Diffusion mit Wasser gemessen werden sollte, in abgewogenen Mengen in die Röhre.

Folgende Beispiele werden die Anwendung der Methode näher erläutern.

Versuch mit trocknem Kochsalz.

Gewicht der Röhre, leer und feucht ¹⁾	37,81 Grm.
Gewicht des trocknen Kochsalzes	2,4
Totalgewicht	40,21
11. Jan. 1847. Abwägung 4 ^h Nachmittags	40,21
15. Jan. do. Letzte Abwägung 11 ^h Vormitt.	48,12
Verdunstung vom 11. bis 15. Jan.	0,05
Totalgewicht	48,17

Das Gewicht des durch Diffusion eingetretenen Wassers ist daher $48,17 - 37,81 = 10,36$. Es sind also 2,4 Grm. Kochsalz ersetzt durch 10,36 Grm. Wasser, oder 1 Grm. Kochsalz durch 4,316 Grm. Wasser.

Versuch mit Kochsalzlösung.

Gewicht der Röhre, leer und feucht	37,81
Gewicht des trocknen Kochsalzes	2,0
Gew. des zur Lösung angewendeten Wassers	6,2
Totalgewicht	46,01
16. Jan. Abwägung 11 ^h Morgens	46,01
22. Jan. Letzte Abwägung 4 ^h Nachmittags	43,1
Verdunstung vom 16. bis 22. Jan.	0,07
Totalgewicht	53,17

1) Blase und Schnur mit Wasser imbibirt.

Das Gewicht des durch Diffusion eingetretenen Wassers ist daher $53,17 - 44,01 = 9,16$. Es sind also 2 Grm. Kochsalz, die in 6,2 Grm. Wasser gelöst waren, ersetzt worden durch 9,16 Grm. Wasser oder 1 Grm. Kochsalz durch 4,58 Grm. Wasser.

Durch eine ausgedehnte Reihe solcher, späterhin auch unter Aufzeichnung der Temperatur angestellter Versuche mit verschiedenen Stoffen, gelangte der Verfasser zu dem Resultat, dass für die durch die Blase gegangene Menge des Stoffs immer ein von dessen Natur abhängiges bestimmtes Multiplum von Wasser wieder eintrete. Dieses Multiplum nennt er das *endosmotische Aequivalent* des Stoffes.

Folgendes sind die beobachteten Werthe dieser Aequivalente für die untersuchten Stoffe.

No. des Membran.	Gewicht des Stoffs zu Anfang des Versuchs.	Gewicht des zur Lösung dienenden Wassers.	Endosmotische Aequivalente nach den Versuchen.	Mittlere Temperaturen.
Kochsalz.				
1	2,4	0	4,316	Nicht beobacht.
1	2,0	6,2	4,58	" "
2	2,4	0	3,991	" "
2	4,8	0	3,820	" "
10	0,741	4,352	4,352	- 0°,34 R.
11	1,139	4,092	4,092	+ 0,52
Glaubersalz.				
5	0,2816	4,0414	12,44	+ 9° R.
7	0,4066	34,1924	12,023	+ 5°
7	1,152	0	11,033	+ 0°,24
6	0,344	4,942	11,066	+ 0°,45
1	0,3816	0,4804	11,581	+ 3°,58
Schwefelsaures Kali.				
1	2,0	0	11,42	Nicht beobacht.
2	1,0	10,08	12,65	" " "
4	1,214	0	12,76	+ 2°,42
Schwefelsaure Bittererde.				
5	1,067	1,121	11,503	- 0°,4
6	1,067	5,354	11,802	+ 1,22
Schwefelsaures Kupferoxyd.				
6	1,728	0,972	9,564	Nicht beobacht.

No. des Membran	Gewicht des Stoffs zu Anfang des Versuchs.	Gewicht des zur Lösung dienenden Wassers.	Endosmotische Aequivalente nach den Versuchen.	Mittlere Temperaturen.
Saures schwefelsaures Kali.				
9	2,0	0	2,345	Nicht beobacht.
Schwefelsäure-Hydrat.				
3	1,248	3,952	0,391	+ 18°,0
5	1,315	4,165	0,308	+ 18 ,0
Kali-Hydrat.				
7	0,031	5,869	200,09	Nicht beobacht.
1	0,028	9,553	231,4	- 1°,17
Alkohol.				
6	2,840	0,710	4,140	+ 17°
8	0,707	0,177	4,132	+ 0 ,2
4	3,755	0,789	4,336	+ 2 ,5
Zucker.				
6	0,730	3,137	7,250	+ 1°,5
7	0,308	0	7,064	+ 3
Gummi.				
5	0,565	3,102	11,79?	Nicht beobacht.

Der Verfasser geht nun in eine nähere Betrachtung der endosmotischen Vorgänge ein, wobei er zuvörderst annimmt, dass die Menge der durch eine Membran in einer bestimmten Zeit übertretenden Stoffe wesentlich abhänge: 1) von der Grösse des wirkenden Membranstück; 2) von der Dichtigkeit der Lösung; 3) von der Anziehung der Membran gegen die getrennten Stoffe und 4) von der Anziehung der getrennten Stoffe gegen einander.

In Betreff der beiden ersten Elemente hält er es für das Wahrscheinlichste, das jene Menge ihnen geradezu proportional sey, aber die beiden letzten sieht er sich, wegen unserer völligen Unkenntnis derselben, genöthigt, als eine unbekannte Grösse, als einen Coëfficienten in der Rechnung aufzuführen, der einstweilen nicht direct bestimbar ist, sich aber ändert je nach den Stoffen und je nach den Zwischenwänden, die in den Diffusionsversuchen angewandt werden.

Der Verfasser bezeichnet durch α die Menge des Stoffs, welcher in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit der Membran bei der Dichtigkeitseinheit der Lösung zu dem destillirten Wasser übergeht. Als Dichtigkeitseinheit der Lösung nimmt er an: die Gewichtseinheit des Stoffs gelöst in dem gleichen Gewicht Wasser, und bezeichnet daher die Dichtigkeit der Lösung durch den Quotienten aus dem Gewicht des Wassers in das Gewicht des gelösten Stoffs. Hiernach ist die durch eine Fläche gehende Menge des Stoffs $= \alpha f$; für eine Dichtigkeit δ wird sie $= \alpha f \delta$ und für eine Zeit $t = \alpha f \delta t$.

Hierbei wird aber vorausgesetzt, dass die Dichtigkeit während der ganzen Dauer des Versuchs ungeändert bleibe. Dies ist aber nicht der Fall; sie ändert sich in jedem Augenblick aus zwei Ursachen: es tritt Wasser ein, und geht zugleich ein Theil des Stoffs zu dem Wasser über, jedoch in einer nach den aufgefundenen Aequivalenten bestimmbarer Weise. Bezeichnet man durch a die anfängliche Menge des Stoffs und durch n die Menge des Wassers, in der er gelöst ist, so ist beim Beginn des Versuchs die Dichtigkeit der Lösung $= \frac{a}{n}$. Ist nach einer Zeit eine Menge x des Stoffs durch die Membran getreten, so ist in derselben Zeit βx Wasser eingedrungen, wo β das Aequivalent des betreffenden Stoffs bezeichnet. Es ist also im Innern der Röhre noch vorhanden ein Gewicht $a - x$ des ursprünglich angewandten Stoffs und dieses ist gelöst in $n + \beta x$ Wasser. Die Dichtigkeit der Lösung ist daher nach einer Zeit $t = \frac{a-x}{n+\beta x}$. Diese Dichtigkeit bleibt für ein Differential der Zeit ungeändert; für eben diese Zeit ist aber dx die eintretende Stoffmenge; man hat also

$$dx = \alpha f \frac{a-x}{n+\beta x} \cdot dt.$$

Durch Integration dieser Gleichung innerhalb der Gränzen $x = o$ und $x = a$, erhält man

$$taf = (n + a\beta) \lg. nat \left(\frac{a}{a - a_1} \right) - \beta a_1$$

Durch diese Gleichung kann die Zeit t eines Versuchs

durch Rechnung bestimmt werden, welche erforderlich ist, damit eine Menge a_1 eines Stoffs durch Diffusion zum Wasser überrete. Sie kann indefs, da α seiner Gröfse nach nicht bekannt ist, nicht zu einer absoluten, sondern nur zu einer relativen Zeitbestimmung anwendbar seyn. Nur dieses ist aber nöthig, um sie an einer Versuchsreihe, die mit einem und demselben Stoffe angestellt wird, zu prüfen.

Wie dies geschehen könne, mag die Berechnung des folgenden Versuches zeigen:

Gewicht der Röhre, leer und feucht	33,4460	Grm.
Gewicht des wasserfreien Glaubersalzes	0,2816	
Gewicht des Krystallwassers	0,3584	
Gew. des zur Lösung angewandten Wassers	<u>3,683</u>	
Totalgewicht	<u>37,769</u>	
Abwägung 17. Nov. N. M. 3 ^h 45'	37,769	
" 18. Nov. V. M. 8 ^h	39,329 ¹⁾	
" 18. Nov. N. M. 3 ^h 30'	39,700	
" 19. Nov. V. M. 8 ^h 15'	40,166	
" 20. Nov. V. M. 8 ^h 30'	40,531	
" 21. Nov. V. M. 9 ^h	40,738	
" 22. Nov. V. M. 8 ^h	40,850	
Letzte Abwägung 24 Nov.	40,992	

Hieraus ergiebt sich das endosmotische Element des Glaubersalzes zu

$$\frac{40,992 - 37,4874}{0,2816} = 12,44.$$

Bezeichnet man die Gewichtszunahmen, die in den oben notirten Zeiten eingetreten waren, der Reihe nach mit $p_1, p_2, p_3 \dots$ und die entsprechenden Zeitintervalle mit $t_1, t_2, t_3 \dots$ so hat man:

$$\begin{aligned}
 p_1 &= 1,560 \text{ nach } t_1 = 16,25 \text{ Stunden} \\
 p_2 &= 1,931 \text{ " } t_2 = 23,75 \text{ " } \\
 p_3 &= 2,397 \text{ " } t_3 = 40,50 \text{ " } \\
 p_4 &= 2,762 \text{ " } t_4 = 64,75 \text{ " } \\
 p_5 &= 2,969 \text{ " } t_5 = 89,25 \text{ " } \\
 p_6 &= 3,081 \text{ " } t_6 = 112,25 \text{ " }
 \end{aligned}$$

1) Diese und alle folgenden Zahlen sind schon wegen der Verdunstung berichtigt.

Aus $p_1, p_2, p_3 \dots$ berechnen sich zunächst die entsprechenden Salzmengen $a_1, a_2, a_3 \dots$, die in den gleichen Zeiten durch Diffusion zu dem Wasser übergehen. Da eine Salzmenge a_1 , nach dem gefundenen Aequivalent 12,44 durch $12,44 \cdot a_1$ Wasser ersetzt wird, und da die Gewichtszunahme gleich dem Gewicht des eingetretenen Wassers weniger dem Gewicht des ausgetretenen Salzes ist, so hat man $p_1 = 1244 \cdot a_1 - a_1$. Es ist also:

$$a_1 = \frac{p_1}{12,44}; \text{ ebenso } a_2 = \frac{p_2}{12,44} \text{ u. s. w.}$$

Nun war $a = 0,2816$, $p = 12,44$ und $n = 4,0414$. Durch erhält man:

$$\begin{array}{ll} t_1 \alpha f = 3,299 & t_4 \alpha f = 11,697 \\ t_2 \alpha f = 4,803 & t_5 \alpha f = 15,997 \\ t_3 \alpha f = 7,678 & t_6 \alpha f = 20,310. \end{array}$$

Sind die für die Gleichung gemachten Voraussetzungen richtig, so müssen die Verhältnisse der berechneten Zeiten gleich denen der beobachteten seyn. Es ist:

Berechnet.	Gefunden.
$t_1 : t_2 = 3,299 : 4,803 = 16,25 : 23,75$	
1: 1,456 =	1: 1,461
$t_1 : t_3 = 3,299 : 7,678 = 16,25 : 40,5$	
1: 2,327 =	1: 2,492
$t_1 : t_4 = 3,299 : 11,695 = 16,25 : 64,75$	
1: 3,545 =	1: 3,984
$t_1 : t_5 = 3,299 : 15,997 = 16,25 : 89,25$	
1: 4,849 =	1: 5,492
$t_1 : t_6 = 3,299 : 20,310 = 16,25 : 112,25$	
1: 6,156 =	1: 6,907.

Hier sind alle Zeitverhältnisse mit dem ersten von 16,25 Stunden verglichen. Nach Anstellung des Versuchs war die Erneuerung des äusseren Wassers zum ersten Male nach 16,25 Stunden erfolgt; gerade während dieser Zeit war der Uebergang des Salzes zum Wasser am stärksten, das äussere Wasser war also bald eine freilich sehr verdünnte Lösung von Glaubersalz geworden. Ohne diesen Umstand

wäre in derselben Zeit offenbar eine grössere Salzmenge übergetreten; man hätte daher für p_1 und folglich auch für t_1 einen grösseren Werth gefunden. Dieser Uebelstand wird mit dem Fortgang des Versuchs geringer, weil die Lösung an Dichtigkeit und daher die Geschwindigkeit in der Diffusion abnimmt. Es lässt sich daher erwarten, dass eine bessere Uebereinstimmung sich zeigen werde, wenn die unmittelbar auf einander folgenden Zeiten verglichen werden. Hiernach erhält man:

durch Rechnung:

$$t_1 : t_2 = 1 : 1,456$$

$$t_2 : t_3 = 1 : 1,598$$

$$t_3 : t_4 = 1 : 1,523$$

$$t_4 : t_5 = 1 : 1,367$$

$$t_5 : t_6 = 1 : 1,269$$

durch Beobachtung:

$$t_1 : t_2 = 1 : 1,461$$

$$t_2 : t_3 = 1 : 1,705$$

$$t_3 : t_4 = 1 : 1,598$$

$$t_4 : t_5 = 1 : 1,396$$

$$t_5 : t_6 = 1 : 1,256$$

Diese Zahlen weichen meist erst in der zweiten Decimale ab und enthalten somit eine vortreffliche Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung.

In ähnlicher Weise hat der Verfasser noch 20 eigends deshalb angestellte Versuche berechnet, ohne, mit Ausnahme ganz weniger Anomalien, grössere Abweichungen als die schon bezeichneten zu finden. Er hält es demnach für eine ausgemachte Sache, dass

1) die endosmotischen Aequivalente in dem Sinne, wie sie aufgestellt wurden, existiren, und

2) die Menge der in einer Zeiteinheit übertretenden Stoffe, unter sonst gleichen Verhältnissen, der Dichtigkeit der Lösung proportional ist.

VIII. Zur Geschichte der Lehre von der doppelten Strahlenbrechung; von C. Marx in
Braunschweig.

Kaum möchte irgend ein anderer Abschnitt der Naturlehre in geschichtlicher Hinsicht so interessant seyn als der, welcher die Lehre von der doppelten Strahlenbrechung und der Polarisation des Lichtes umfasst. Seitdem Bartholin die wunderbare Eigenschaft des Doppelspaths erkannt und beschrieben hat, bis auf die neueste Zeit hat fast jeder Schritt in diesem Gebiete neue, unerwartete Entdeckungen herbeigeführt, so dass selbst die eifrigsten Bearbeiter desselben von dem, was neben ihnen von Andern aufgefunden ward, überboten und überrascht wurden. Noch fehlt eine das Einzelne genau und kritisch darstellende historische Entwicklung, und bis eine solche versucht und ausgeführt, mag auch das Nachstehende als ein kleiner Beitrag dazu gelten.

Vor einiger Zeit theilte Biot der Academie der Wissenschaften zu Paris eine ihm zugekommene Beobachtung von Mitscherlich mit, wonach die zum regulären System gehörenden Krystalle von chlorsaurem Natron, ähnlich wie gewisse Platten von Alaun, im polarisirten Lichte Farben-Erscheinungen zeigen. Es sey dieses also wiederum eine, wenn auch nur scheinbare¹⁾ Ausnahme von dem schönen

Ge-

- 1) Die Ursache läge nämlich nicht in dem Vorhandenseyn wirklicher Axen der doppelten Brechung, sondern in dem mehr oder minder sichtbaren blättrigen Gefüge (*dans les plans de clivages, visibles ou invisibles*) solcher Krystalle. Ich glaube sie sey eher durch irgend eine bei ihrer Bildung eingetretene Verschiebung ihrer Theile zu erklären. So fand Brewster, dass schon ein kleiner Druck Polarisations-Phänomene in Krystallen von Kochsalz und Flußspath hervorrief, während solche von Kalkspath, Topas davon nicht affizirt wurden, auch bei der stärksten Gewalt (*I have applied forces so great as to break the shoulders of all the clamps that were employed, Philos. Transact. 1816 p. 167*), welche er darauf wirken ließ.

Gesetze, welches Dufay entdeckt habe (*la belle loi de Dufay*) dass die Krystalle des regulären Systems keine doppelte Strahlenbrechung ausüben (*Comptes R.* 16. Nov. 1826 No. 20. p. 910.).

Eine andere Beobachtung von Mitscherlich legte Biot gleichfalls der Academie vor, nämlich, dass das Doppelsalz aus Weinsäure und Natron-Ammoniak, so wie das aus Traubensäure (*le paratartrate*) und denselben Basen, ganz gleiche Zusammensetzung, gleiche Form, gleiches specifisches Gewicht, gleiche doppelte Strahlenbrechung, also auch gleiche Winkel der optischen Axen besitzen, dass aber die Auflösung des erstern die Polarisations-Ebene nach rechts ablenkt, während die des andern Doppelsalzes darauf keine Wirkung ausübt. Indem nun Pasteur diese Beobachtung weiter verfolgte, gelangte er zu dem merkwürdigen Resultat, dass, wenn man die Krystalle des traubensauren Doppelsalzes genau untersucht, man stets finde, dass ein Theil derselben hemiédrische Flächen besitzt, welche rechts, ein anderer Theil solche, welche links gewunden sind. Suche man sie einzeln sorgfältig aus, so lenken jene das Licht rechts, diese links ab, beide verbunden aber lassen die Polarisations-Ebene ungeändert. Auch die beiden, aus den zwei Gruppen von Krystallen für sich abgeschiedenen Säuren, obgleich im Uebrigen ganz identisch, zeigten einzeln dasselbe entgegengesetzte Verhalten gegen das Licht, während sie, mit einander verbunden, in Beziehung darauf sich neutralisierten.

Die ausführliche Abhandlung von Pasteur (in den *Ann. de Chim. et de Phys.* T. XXIV. Dec. 1848) verdiente vollständig auch in diesen Annalen mitgetheilt zu werden. Einige Nachträge dazu befinden sich in den *Compt. R.* T. XXVIII. 9. Avr. 1849 No. 15, wo er auch angiebt ähnliche hemiédrische Krystallbildung am ameisensauren Strontian wahrgenommen zu haben. Gewiss verdient dieser Gegenstand die gründlichste weitere Verfolgung. So möchte das schwefelsaure Ceroxydul, an welchem ich früher eine ähnliche Bildung beobachtet habe (Schweiger-Seidels Jahrb. 1828. I. 4. S. 482) näher zu untersuchen seyn. Der Apatit von Gotthard, an welchem Haidinger die rechts und links gewundenen Flächen so schön nachgewiesen, ist, meines Wissens, in optischer Hinsicht noch nicht geprüft. Ein großer Krystall von Ebenefriedersdorf zeigte mir die farbigen Ringe mit dem schwarzen Kreuze vollständig, ohne Drehungsfarben. Vielleicht findet hier auch eine Neutralisation entgegengesetzter Bildungen statt, wie sie Pasteur an der Traubensäure entdeckt, wie sie Biot schon längst beim Quarze vermutet (*Traité de Ph.* IV. 524) und wie ich sie beim Amethyst nachgewiesen habe (in der Abhandlung in Schweiger-Seid. Jahrb. 1831 I. I. Hier heißt es S. 9.: „Wenn die verschiedenartigen Adern oder Schichten so schmal werden, sich so nahe bei einander befinden,

Mancher Leser möchte nun wohl verwundert fragen, wann denn diese Entdeckung gemacht und wo sie verzeichnet sey. Es ist indessen diese Annahme oder Behauptung Biot's nicht neu. In dem *Bulletin de la Société philomath.* vom Jahre 1820 p. 79. sprach er sie schon aus und zwar in einem noch ausgedehnteren Sinne. Bei Gelegenheit nämlich wo er bemerkte, dass der Kanneelstein keine doppelte Brechung zeige, also tessularisch sey, fügt er hinzu, dieses habe längst schon für alle regulären Krystalle Dufay nachgewiesen. Ja Fontenelle habe *dans ses Éloges* angedeutet, dass er seine Beobachtungen noch viel weiter ausgedehnt habe und diese Ausdehnung begreife unstreitig die Klasse von Krystallen mit zwei Axen der doppelten Brechung, deren Entdeckung man also wohl seinem Scharfsinn zuschreiben dürfe (*Cette extension semble bien clairement concerner les cristaux à deux axes, dont l'existence paraît ainsi n'avoir pas échappé à la sagacité du Dufay*).

Da ich gerade damals mit der Aufsuchung der Materialien für eine Geschichte der Krystallkunde beschäftigt war, so suchte ich mich über diesen historisch nicht uninteressanten Punkt näher zu unterrichten und fand die betreffende Stelle in der *Histoire de l' Acad. des Sciences* für 1739, in der Denkrede auf Dufay (die unstreitig von Fontenelle ist, obgleich dieses weder an dem Orte selbst, noch in der Sammlung seiner Schriften angegeben ist). Hier wird gesagt, seine letzte, fast ganz vollendete Arbeit sey die über den Bergkrystall und den Isländischen Spath gewesen. Durch genaue Versuche und Messungen sey er zu allgemeinen Resultaten gekommen. So habe er z. B. entdeckt, dass alle durchsichtigen Steine, deren Winkel rechte sind, nur eine einzige Brechung haben, und dass alle die, deren Winkel nicht rechte sind, eine doppelte besitzen, deren Maas von der Neigung ihrer Winkel abhänge. (*Il*
dass sie fast in Eins verschmelzen, so heben sie ihre gegenseitige Wirkung auf, neutralisiren einander, und dann tritt an solchen Stellen der Fall ein, wie bei den andern einaxigen Krystallen, indem hier die ursprüngliche Polarisation nicht gestört wird.)

étoit arrivé par un grand nombre d'expériences à une mesure juste et à de faits généraux, que du moins pouvoient tenir lieu de principes, en attendant la première cause Physique, encore plus générale. Il avoit découvert, par exemple, que toutes les pierres transparentes, dont les angles sont droits, n'ont qu'une seule réfraction, et que toutes celles, dont les angles ne sont pas droits, en ont une double, dont la mesure dépend de l'inclinaison de leur angles). Es mag nun jedem Unbefaugenen überlassen bleiben hiernach zu beurtheilen, ob ein haltbarer Grund für die Behauptung Biot's vorliege, oder ob nicht vielmehr das Bestreben ersichtlich sey, einem Landsmann eine wissenschaftliche Entdeckung zu vindiciren, die, nach dem Ausspruch der unpartheischen Geschichtse, unbestreitbares Eigenthum eines ganz Andern ist.

IX. *Gewicht und Gewichtsverhältnisse der Atmosphäre; von E. Schmid in Jena.*

Die Frage nach dem Gewichte der Atmosphäre gehört zu den einfachsten; denn es handelt sich nur darum, aus dem Bodendruck einer Flüssigkeit ihr Gewicht zu bestimmen. Und dennoch ist sie sehr verschieden beantwortet worden.

Poggendorff¹⁾ berechnet das Volumen der trocknen atmosphärischen Luft, auf die Temperatur 0° und auf die dem Druck einer Quecksilbersäule von 0^m,76 Höhe entsprechende Dichte bezogen, zu

1954570 Kubikmeilen.

Dieses Volumen reducirt später Marchand²⁾ auf Gewicht und erhielt

4 451 000 000 000 000 Kilogramme.

Zunächst für die Grundzüge der wissenschaftlichen Bo-

1) Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie herausgegeben von Liebig, Poggendorff u. Wöhler. Bd. I. Artikel: „Atmosphäre“.

2) Journal für praktische Chemie von Erdmann u. Marchand. Bd. 42. S. 449.

tanik¹⁾ von Schleiden unternahm ich eine directe Berechnung des Gewichts und erhielt

1 371 977 266 662 000 000 Preufs. Pfunde.

Eine Reduction auf französisches Gewicht ergiebt

641 688 992 000 000 000 Kilogramme,

allerdings bedeutend weniger als von Marchand angegeben ist.

Endlich hat auch Marchand²⁾ die Berechnung selbstständig durchgeführt und als Gewicht der Atmosphäre noch mehr gefunden, nämlich

5 263 623 000 000 000 000 Kilogramme.

Die Grundlagen, von welchen Poggendorff ausgeht, sind kürzlich die folgenden. Quecksilber bei 0° ist 10467,5 Mal so dicht als atmosphärische Luft bei 0° und $0'',76$ Barometerstand. Wenn daher die Luft überall die angegebene Temperatur und Dichte besäße, und der Barometerstand am Meere $337'',8$ angenommen wird, so würde die Höhe der Atmosphäre $10467,5 \cdot 337'',8 = 24555'$ par. betragen. Setzt man also nach Abzug des Wasserdampfs die Höhe der trocknen atmosphärischen Luft unter denselben Bedingungen gleich einer geographischen Meile, den Halbmesser der Erde gleich 860 Meilen, so ergiebt sich nach nicht weiter ausgeführten Gründen das Volumen der trocknen atmosphärischen Luft zu 1954570 Kubikmeilen.

Ich suchte zuvörderst den Luftdruck genauer zu erwägen. Deshalb ging ich von den Barometerständen aus, welche Schouw³⁾ als die mittleren für Zonen von je 10 Breitegraden auf dem Becken des atlantischen Oceans aus Trentepohl's Tagebuch berechnet, und Berghaus⁴⁾ auf die Intensität der Schwere unter 45° Breite reducirt hat. Mit Berücksichtigung des verschiedenen Flächeninhaltes dieser Zonen erhielt ich daraus als mittlerem Luftdruck $336'',973$ par. Als Betrag des Dampfdrucks nehme ich das

1) Zweite Auflage Bd. II. S. 445. Anmerkung.

2) Journal für praktische Chemie Bd. 42. S. 449.

3) Diese Annalen Bd. 26. S. 405.

4) Vorbemerkungen zum physikalischen Atlas S. 58.

Mittel aus den zu Calcutta, London, Jena und Catharinenburg dafür gefundenen Größen¹⁾ d. i. 4'',353 par. Demnach ist der mittlere Druck der trocknen Luft $336'',973 - 4'',353 = 332'',62$ par. d. i. 344'',26 preufs. oder in runden Zahlen 344'' preufs. Dafs mit dieser umständlichen Berechnung viel gewonnen wäre, will ich nun keineswegs bebauppen. Schouw's Resultate entsprechen durchaus nicht mehr dem vollen Umfang der Erfahrung, besonders nachdem das Material durch Dove²⁾ so bedeutend vermehrt worden ist. Aber selbst aus den von Dove gegebenen Uebersichten würde sich mit befriedigender Sicherheit kein Mittelwerth ableiten lassen, so dafs man bei der hier gegebenen Annäherung wird stehen bleiben können.

Einer Quecksilbersäule von 344'' entspricht bei 0° eine Wassersäule von 32',39, deren Gesamtdruck auf die Erdoberfläche gleich ist dem Gewicht einer Wassermasse von einer der Erdoberfläche gleichen Basis und 32',39 Höhe. Nimmt man die Erdoberfläche zu 9 281 916,28 geographische \square Meilen, die geographische \square Meile zu 388 194,01 preussischen \square Ruthen³⁾, und den preussischen Cubikfuß Wasser, welcher bei 15° R. 66 Pfunde wiegt, bei 0° zu 66,089 preussischen Pfunden, so beträgt dieses Gewicht

1 371 977 266 662 000 000 preufs. Pfunde

und das ist zugleich das Gewicht der ganzen Atmosphäre. Dabei sind jedoch einige Momente unberücksichtigt geblieben. Erstens ist in den höheren Luftsichten das Verhältnis zwischen dem Gewichte und der Masse, wegen der abnehmenden Intensität der Gravitation, ein anderes als am Boden. Zweitens nimmt auch die Stärke des Axenschwungs nach der Höhe zu, und wirkt dem Gewicht entgegen. Und drittens zeigt sich der Luftdruck in der Aequatorialzone, besonders in der Gegend der Windstillen, um ein Beträchtliches vermindert wegen des allgemeinen *Courant ascendent*. Da diese Momente sämtlich der Schwere entgegenwirken,

1) Dove Repertorium Bd. 5. S. 265.

2) Diese Annalen Bd. 58. S. 177. und Bd. 77. S. 369.

3) Bergbau Grundriß der Geographie S. 13.

so wird sich, auch wenn ihr Einfluss verhältnismässig gering seyn möchte, das von mir berechnete Gewicht allerdings der Wahrheit nur annähren, aber doch insofern sicher seyn, als es nicht zu hoch angegeben ist.

Marchand¹⁾ benutzte die von mir für den Betrag des Luft- und Dampfdrucks zusammengestellten Grundlagen, reducire aber die Druckhöhe von Quecksilber auf Luft, für die letzte eine solche Dichte vorausgesetzt, dass 1000 C. C. 1gr,2995 wiegen, und berechnete das Gewicht dieser Luft, wenn es eine Schale erfüllt, deren innerer Durchmesser gleich ist dem Durchmesser der Erde, deren Dicke gleich ist 7846^m,83. Diese Berechnung führt zu dem oben angeführten Resultate.

Dass aber die von Marchand befolgte Methode der Berechnung nicht die richtige ist, ergiebt sich sogleich aus ihren Consequenzen. Die Druckhöhe ist nach dem umgekehrten Verhältnis der Dichte von Quecksilber auf Luft reducirt, und dabei ist die Luft als eine tropfbare Flüssigkeit angenommen, indem man ihre Dichte überall gleich voraussetzt. Die Druckhöhe dürfte aber ebensowohl auch auf Wasser oder eine andere tropfbare Flüssigkeit reducirt, und das Gewicht der Atmosphäre mit demselben Rechte dem Gewichte einer Schale von Quecksilber, Wasser u. s. w. von der Dicke der Druckhöhe angesetzt werden. Allein diese Gewichte stimmen mit einander durchaus nicht überein. Bedeutet nämlich

R den Erdhalbmesser,

h die Druckhöhe einer Flüssigkeit von der Dichte gleich Eins,

γ das Gewicht einer Volumseinheit dieser Flüssigkeit, d. i. das specifische Gewicht im strengen Sinne,

so ist:

$\frac{h}{n}$ die Druckhöhe,

und

1) Journal für pract. Chemie I. c. Der von mir berechnete Mittelwerth ist jedoch irrtümlich als von Berghaus herrührend citirt.

$n\gamma$ das specifische Gewicht einer n mal dichteren Flüssigkeit.

Ferner ist das Gewicht der Atmosphäre P , wenn man die Druckhöhe h zu Grunde legt

$$P = \frac{4}{3} \pi \cdot \gamma (3R^2 h + 3Rh^2 + h^3).$$

Wenn man aber die Druckhöhe $\frac{h}{n}$ zu Grunde legt, so fällt das Gewicht der Atmosphäre P' bedeutend geringer aus, nämlich:

$$P' = \frac{4}{3} \pi \cdot \gamma (3R^2 h + 3R \frac{h^2}{n} + \frac{h^3}{n^2})$$

indem

$$P - P' = \frac{4}{3} \pi \cdot \gamma [3R h^2 (n-1) + h^3 (n^2 - 1)].$$

Die weitere Angabe des Gewichts für die Bestandtheile der trocknen Atmosphäre beruht auf einer einfachen Proportionalrechnung. Indem ich als Mittelzahl aus den Untersuchungen von Dumas, Boussingault, Brunner, Saussure u. A. annehme das Volumverhältnis der Bestandtheile

Sauerstoff 20,76 Proc.

Stickstoff 79,19 -

Kohlensäure 0,05 -

erhielt ich nach den ältern Dichtigkeitsbestimmung von Berzelius und Dulong

für Sauerstoff 1,1026

- Stickstoff 0,9760

- Kohlensäure 1,5240

in preußischen Pfunden

313 634 003 159 000 000 Sauerstoff,

1 057 245 681 689 000 000 Stickstoff,

1 097 581 813 000 000 Kohlensäure,

und erhalte nach den neuern Dichtigkeitsbestimmungen von Regnault¹⁾

für Sauerstoff 1,106

- Stickstoff 0,971

- Kohlensäure 1,529

1) Diese Annalen Bd. 65. S. 395.

in preussischen Pfunden

315 280 375 879 000 000 Sauerstoff,
1 005 599 308 970 000 000 Stickstoff,
1 097 581 813 000 000 Kohlensäure,

oder in Kilogrammen

147 460 130 000 000 000 Sauerstoff,
493 715 511 000 000 000 Stickstoff,
513 351 000 000 000 Kohlensäure.

X. Bemerkungen über die Quellenbildung. Briefliche Mittheilungen vom Oberbergrath Zincken.

Die dankenswerthe und gründliche Abhandlung des Hrn. Dr. Schlagintweit über die Isogeothermen, welche sich im siebenten diesjährigen Hefte Ihrer Annalen befindet, enthält, unter vielen andern interessanten Bemerkungen, auch Beobachtungen über die Entstehung der Quellen. Der Verfasser stellt besonders die Sätze auf, dass alle Quellen in Beziehung stehen mit der Lage und Neigung der Gebirgsschichten, so wie mit dem allgemeinen Charakter, der Configuration der Oberfläche etc. des Gebirges, welches näher nachgewiesen wird. Wenn man gleich aus diesen, fast zu allgemein gefassten Sätzen, vielleicht alle nähern Umstände der Quellenbildung würde herleiten können, so liegt es doch auf der Hand, dass es nützlich, ja erforderlich ist, deren Bedingungen näher zu erforschen, wenn irgend ein Nutzen aus dieser Betrachtung erwachsen soll; ich übergebe Ihnen daher folgende kurze Bemerkungen über die Quellenbildung in Gebirgen zu Ergänzung der Schlagintweit'schen Abhandlung.

Es ist eine, schon sehr lange vom Bergmann gemachte Bemerkung, dass auf dem Ausgehenden der Gänge viele Quellen gefunden werden. Es lässt sich daher das Streichen der Gänge häufig nach den Quellen beurtheilen, so

wie umgekehrt, auf dem Ausgehenden der Gänge Quellwasser erwartet werden kann. Ueberraschend interessante Belege geben viele specielle Bergwerksrevierkarten (z. B. die Gegend von Clausthal und Grund) für diese Erfahrung, welche schon der Bergmann der Vorzeit bei Aufsuchung der Gänge benutzte. Derselbe wusste auch, dass man häufig bei kühlen und heitern Abenden und Morgen auf dem Streichen der Gänge einen Nebelstreif ruhend findet, ähnlich wie auf Flüssen und Teichen, wodurch die Gegenwart von Wasser verrathen wird. Der Grund der Wasserführung der Gänge ist einfach in den offenen Räumen derselben zu suchen; die denselben entspringenden Quellen fließen auf dem Ausgehenden im abfallenden Niveau aus, oder überströmen, bei gleichem Niveau des ausgehenden Ganges, das Nebengestein.

Ganz ähnlich wie die Gänge, verhalten sich die Gebirgslager, wenn die Art oder der Aggregatzustand des Gesteines wechselt, z. B. massiges und schiefriges Gestein zusammen liegt, wodurch offene Steinscheiden und nicht selten offene Klüfte entstanden und gangartig ausgefüllt sind. Dann findet man auch Quellen auf den Steinscheiden, jedoch selten so bedeutend, als auf dem Ausgehenden der Gänge, indem erst eine Erweiterung des Quellkanals durch die Quelle selbst erforderlich wird, um den offenen Gangräumen und Drusen ähnlich zu werden und bedeutenderen Wasserzufluss möglich zu machen.

Die dargelegten Erfahrungen machen einleuchtend, welchen Nutzen die Beobachtung der Quellen im Gebirge für den Geognosten und Bergmann haben kann, abgesehen von den isogeothermalen Rücksichten auf dieselben.

Wenn auf eine genaue Charte einer Gegend alle Quellen, auch in Rücksicht auf Beschaffenheit und Stärke, aufgetragen sind, so wird, mit wenigen Ausnahmen, dadurch ein Anhaltspunkt gegeben, zu ermitteln, ob

- a) nur Bedingungen der Gestalt der Erdoberfläche die Ursache der Quellen seyen;
- b) ob es die Schichtstellung,

- c) oder die Structur (z. B. Zerklüftung, Höhlen) des Ge steins sey;
- d) ob die Quellen auf dem Ausgehenden von Gängen liegen,
- e) auf Steinscheiden und dem Wechsel verschiedenartiger Gebirgsgesteine
- f) oder auf Klüften und Ruscheln.

Es wird keiner weitern Bemerkung bedürfen, um die Wichtigkeit, der, bisher wohl sehr oft außer Acht gelassenen Quellen, für den Geognosten und Bergmann, darzuthun und zu deren genauesten Untersuchung aufzufordern. Nicht selten ist die Umgebung der Quellen so gelegen, vielleicht schon geritzt, daß es keiner besondern Schurfarbeiten zu der Untersuchung derselben bedarf.

Möchten sich recht viele praktische Geognosten und Bergleute vereinigen, um ihre Erfahrungen über diesen so interessanten Gegenstand zu sammeln, welche künftig ein sehr zu beachtendes Hülfsmittel, besonders bei Untersuchung bergmännisch noch unbekannter Gegenden, darbieten können.

Ballenstedt am 28. Sept. 1849.

XI. Historische Notiz über die specifische Wärme zusammengesetzter Körper.

Im Band 76 dieser Annalen S. 129 findet sich eine Arbeit des Hrn. Woestyn über die specifischen Wärmen, welche aus den *Ann. de chim. et de phys. Série III. T. XXIII.* S. 295 übertragen ist.

Hr. Woestyn stellt daselbst das Gesetz auf, daß die Wärmemenge, welche nötig ist, um die Temperatur des Atomgewichts eines zusammengesetzten Körpers um einen Grad zu erhöhen, gleich ist der Summe der Wärmemenge *a*, welche zu einer gleichen Temperaturerhöhung der in

dem zusammengesetzten Atom enthaltenen Atome und Bruchtheile von Atomen erfordert werden.

Es ist historisch zu bemerken, dass dieses Gesetz nicht neu ist, sondern schon von Schröder im Bd. 52 dieser Ann. S. 269 aufgestellt worden ist. Schröder hat daselbe so ausgedrückt, dass die specifische Wärme eines zusammengesetzten Körpers die Summe der specifischen Wärmen sey, welche seinen Bestandtheilen in jenen Condensationszuständen zukommen, in welchen sie in der fraglichen Verbindung enthalten sind.

Es ist dies offenbar dasselbe Gesetz, nur ist darin Rücksicht auf die nothwendige Bedingung der Gleichheit der Condensationszustände genommen, welche nicht umgangen werden darf, und von Woestyn vernachlässigt wird.

Schröder hat die Nothwendigkeit der Beschränkung des Satzes auf den Fall entsprechender Condensationszustände mehrfach dargethan. So ist z. B. der Sauerstoff in den Oxyden von der Form RO und R_2O_3 , im Allgemeinen mit gleichem Volum enthalten; die Beobachtungen zeigen, dass auch die spec. Wärme jedes Atoms Sauerstoff in diesen Verbindungen die gleiche ist. Ein gröfserer Condensationszustand findet in den Oxyden von der Form RO_2 statt; für sie ist auch die spec. Wärme jedes Atoms Sauerstoff kleiner.

Das Volum der Schwefelmetalle ist kleiner, als die Summe der Volume des Metalls und des Schwefels im isolirten Zustande. Auch die spec. Wärme der Schwefelmetalle ist kleiner, als die Summe der specifischen Wärmen des Metalls und des Schwefels für sich. In dem Schwefelkies ist die Condensation gröfser, als in den übrigen Schwefelmetallen. Auch für die spec. Wärme des Schwefels im Schwefelkies ergiebt die Beobachtung einen kleineren Werth, als für die übrigen Schwefelmetalle, wie Schröder am angeführten Orte gezeigt hat.

Woestyn berechnet zwar die spec. Wärme einiger Schwefelmetalle als Summe der spec. Wärmen der Metalle

und des Schwefels für sich, und findet die Resultate mit den Beobachtungen übereinstimmend. Er giebt jedoch nicht an, welchen *beobachteten* Werth für die spec. Wärme des freien Schwefels er seinen Rechnungen zu Grund legt; aber es scheint ein unrichtiger Werth zu seyn, etwa 34, während Regnault 40,8 für das Atom des freien Schwefels beobachtet hat. Für das Atom Schwefel in den meisten Schwefelmetallen ist die spec. Wärme, wie Schröder gezeigt hat, allerdings = 34 zu setzen.

Uebrigens leitet Woestyn für die spec. Wärme des in festen Verbindungen befindlichen Sauerstoffs und Chlors aus einigen Gruppen ganz dieselben Zahlenwerthe ab, welche Schröder am angeführten Orte schon festgestellt hat.

Diese ganze Arbeit von Woestyn enthält also nicht nur nichts Neues, sondern sie geht rückwärts, indem sie eine bereits festgestellt nothwendige Bedingung vernachlässigt, unter welcher der Satz allein Gültigkeit hat, und in seiner Anwendung eine genügende Annäherung zu der Wahrheit giebt.

XII. *Reclamation in Betreff eines von Hrn. Doppler angegebenen Instruments. Schreiben des Hrn. J. Plateau an den Herausgeber.*

Gent 25. März 1849.

Ich finde in Ihren Annalen Bd. 72. S. 530 einen Artikel von Hrn. Bolzano, worin dieser verschiedene von Hrn. Doppler vorgeschlagene physikalische Apparate und Verfahren auseinander setzt. Eins dieser Verfahren bezweckt, die aus einer raschen und periodischen Bewegung, z. B. einer Schwingungsbewegung, hervorgehende Gesichtstäuschung zu zerstören; es besteht darin, dass man zwischen dem Auge und dem sich bewegenden Gegenstand eine undurchsichtige mit kleinen gleichabständigen Löchern versehene Scheibe aufstellt und dieselbe in ihrer Ebene und um ihren Mittelpunkt mit einer angemessenen Geschwindigkeit

rotiren lässt. Die Abhandlung in welcher Hr. Doppler dies Verfahren beschrieben hat, ist 1845 erschienen; allein schon im Jahre 1833 hatte ich dieselbe Idee im Supplement zum *Traité de la Lumière* von Sir J. Herschel, übersetzt von den HH. Verhulst und Quetelet, p. 481, etc. ausgesprochen, und im Jahre 1836, in einer Note im *Bulletin de l'académie de Bruxelles T. III.* p. 364 bin ich mit neuen Details darauf zurückgekommen. Diese beiden Publicationen stellen also meine Prioritätsrechte auf die erwähnte Erfindung fest.

Uebrigens haben Sie in einer dem Aufsatz des Hrn. Bolzano hinzugefügten Note schon bemerkt, dass das von Hrn. Doppler vorgeschlagene Verfahren nicht neu sey; allein Sie sagen, dass unter anderen Savart es angewandt habe. In dieser Beziehung muss ich nun eine neue Reclamation erheben. Freilich hat Savart in seiner schönen Arbeit über die Constitution der Flüssigkeitsadern (*Ann. de chim. et de phys.* 1833, T. LIII. p. 337) ein gleichfalls auf die Andauer der Eindrücke auf die Netzhaut gegründetes Verfahren beschrieben, und mittelst desselben die aus der raschen Bewegung der Flüssigkeit entspringenden Gesichtstäuschungen zerstört; allein sein Verfahren, dessen Unvollkommenheit er selber anerkannt hat, ist ganz verschieden von dem meinigen.

Das Savart'sche Verfahren besteht nämlich darin, dass man ein breites schwarzes Band, versehen mit schmalen weissen Querstreifen in gleichen Abständen, sich hinter dem Flüssigkeitsstrahl und entgegengesetzt der Bewegung desselben bewegen lässt, und sich dann vor dem Strahl so aufstellt, dass dieser sich auf das Band projicirt. Wendet man nun eine geschwärzte Flüssigkeit an und hat das Band eine angemessene Geschwindigkeit, so unterscheidet man, in einem Zustand scheinbarer Unbeweglichkeit, Anschwellungen, welche das untere Ende des zusammenhängenden Theils der Ader begränzen, und getrennte Massen, die den unzusammenhängenden Theil bilden. Dies Resultat entspringt daraus, dass jedes Mal, wenn eine der isolirten Massen sich

z. B. auf einen der weissen Streifen des Bandes projicirt, der für das Auge verdeckte Theil des Streifens diesem kein Licht zusenden kann, so dass man an diesem Ort das Bild eines schwarzen Flecks auf dem grauen Grund sehen muss, welchen der rasche Vorübergang der abwechselnd weissen und schwarzen Streifen erzeugt.

Allein es ist leicht begreiflich, dass dies Verfahren die Anschwellungen und die isolirten Massen in grösserer als der wirklichen Anzahl zeigen, und sie zugleich unter einer andern Gestalt als der wahren erscheinen lassen muss. Weil nämlich die weissen Streifen, in Bezug auf das Auge, mit den einander folgenden isolirten Massen zum Zusammentreffen kommen, muss offenbar der Abstand zwischen zwei Orten des Zusammentreffens eines und desselben weissen Streifens mit zwei einander folgenden schwarzen Massen nothwendig kleiner seyn als der wahre Abstand, der diese beiden Massen trennt; daraus folgt, dass die Anzahl der schwarzen Flecke, die man nach dem Savart'schen Verfahren auf der Länge des discontinuirlichen Theils des Strahls erblickt, grösser ist als die der isolirten Massen, welche sich, für einen gegebenen Augenblick, auf dieser selben Länge wirklich befinden. Dasselbe Räsonnement gilt für die Anzahl der Anschwellungen des continuirlichen Theils, und es ergiebt sich daraus die Folgerung, dass die verticalen Dimensionen dieser Anschwellungen und der isolirten Massen kleiner erscheinen müssen, als sie in Wahrheit sind.

Wenn man nun, statt nach dem Savart'schen Verfahren die Ader zu beobachten, nach dem meinigen beobachtet, so ist aus der Natur dieses letzteren klar, dass man alle Portionen der Ader in ihrer wahren Gestalt und in der wahren Anzahl erblicken muss. Noch mehr! Wenn die Rotationsgeschwindigkeit der Scheibe, statt genau eine solche zu seyn, dass jeder Spalt die verschiedenen Theile der Ader in derselben Phase ihrer Bewegungen sehen lässt, um eine sehr kleine Grösse geringer ist, so muss man die Bewegungen dieser Theile unterscheiden, aber anscheinend mit grosser Langsamkeit ausgeführt. Man muss die An-

schwellungen langsam längs dem continuirlichen Theil hinabsinken, sich immer mehr ausbilden, dann sich ablösen sehen, um in den Zustand isolirter Massen überzugehen und endlich die Oscillationen zu vollziehen, deren Form Savart besprochen hat.

Abgehalten durch andere Arbeiten habe ich meinen Apparat noch nicht die Vollkommenheit gegeben, welche dieser Versuch erfordert; allein ich habe mir vorgenommen, mich unverweilt mit diesem Gegenstand zu beschäftigen und mein Verfahren auf die Beobachtung von Wasserstrahlen anzuwenden.

Was Hrn. Doppler betrifft, so gehören ihm indefs zwei Ideen: erstens nämlich, um eine gleichförmige Bewegung der Scheibe und den Werth ihrer Rotationsgeschwindigkeit zu erhalten, die Anwendung einer Cagniard-Latour'schen Sirene, mit welcher die Scheibe in Bewegung gesetzt wird; und zweitens die Ersetzung des ersten Verfahrens durch eine intermittirende Beleuchtung, dadurch, dass man die rotirende Scheibe zwischen dem zu beobachtenden Gegenstand und einer Lampe aufstellt. Möglich übrigens, dass Hr. Doppler in seiner Original-Abhandlung, von der ich nicht habe Kenntniß nehmen können, mich bei dem in Rede stehenden Verfahren citirt und sich nur die beiden eben erwähnten Ideen zuschreibt.

XIII. *Vom Durchgang des Wasserstoffgases durch starre Körper; von Hrn. Louyet.*

(*Bulletin de l'acad. roy. de Belgique 1848 pt. II. p. 297.*)

Wenn man einen horizontalen aus einer Capillar-Oeffnung hervortretenden Strom von Wasserstoffgas auf ein, einige Millimeter von dieser Oeffnung vertical gehaltenes Blatt Papier richtet, so geht das Gas durch das Papier. Allein das Gas siebt nicht durch das Papier, wie man wohl

glauben könnte, sondern der Strom behält seine Form und kann hinter dem Papier angezündet werden, ganz wie wenn das letztere nicht zwischen dem Gasstrom und dem glühenden Körper aufgestellt wäre. Auch geräth ein Platinschwamm, der hinter dem Papier in Richtnung des Stroms angebracht worden ist, ins Glühen. Das Platin wird noch glühend, wenn das Blatt Papier drei bis vier Centimeter von der Oeffnung ist, sobald man es nur dicht am Papier oder wenigstens in sehr kleinem Abstand davon hält.

Der Druck, unter welchem die Erscheinung sich einstellt, braucht nicht 10 bis 12 Centimeter Wasser zu übersteigen.

Zu meinem grossen Erstaunen habe ich gesehen, dass das Wasserstoffgas in eben der Weise auch Blattgold und Blattsilber durchdringt. Hüllt man einen Platinschwamm in mehre Lagen Gold- oder Silberblättchen ein, und richtet den Gasstrom darauf, so wird er zuletzt glühend, und Gold und Silber haften daran.

Ein Platinschwamm, hinter Zinnfolie angebracht, und ein Strom Wasserstoffgas darauf geleitet, erhitzt sich stark, ohne jedoch zu erglühen. Da indes die Zinnfolie eine Masse kleiner Löcher enthält, wie man sieht, wenn man sie gegen Licht hält, so ist die Erscheinung nicht eben merkwürdig. Allein der Platinschwamm erhitzt sich noch merklich, wenn man die Zinnfolie verdoppelt.

Das Wasserstoffgas geht auch durch eine dünne Haut von Gutta-Percha, wie man sie nach dem Verdampfen einer Schicht der Lösung von Gutta-Percha in Chloroform erhält. Allein es geht nicht merklich durch die dünnen Glashäutchen, welche durch starkes Aufblasen einer Kugel am Ende einer Glasröhre entstehen, wie dünn diese Häutchen auch seyn mögen.

Diese Versuche lassen sich sehr bequem mit einem Döbereiner'schen Feuerzeuge wiederholen.